

Série A n° 3682

N° d'ordre :

4 534

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Shyama Kant SHUKLA

1^{re} THÈSE : ETUDE DES COMPLEXES DU RHODIUM EN
SOLUTION AQUEUSE.

2^{me} THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1961, devant la Commission d'Examen :

MM. HAISSINSKY

Président

CHARLOT

BOUISSIÈRES

} Examinateurs

Série A n° 3682

N° d'ordre :

4 534

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

Shyama Kant SHUKLA

1^{re} THÈSE : ETUDE DES COMPLEXES DU RHODIUM EN
SOLUTION AQUEUSE.

2^{me} THÈSE : PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

1961, devant la Commission d'Examen :

MM. HAISSINSKY

Président

CHARLOT

BOUSSIÈRES

} Examineurs

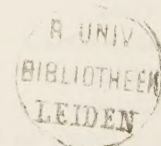
FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

PROFESSEURS

Doyen **J. PERÈS**

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure	QUELET	T Chimie Organique
DE BROGLIE	T Théories physiques	CAGNIARD	T Géophysique appliquée
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparées	CHAMPETIER	T Chimie Macromoléculaire
PERES	T Mécanique des fluides et applications	CUVILLIER	T Micropaléontologie
BOURCART	T Géographie physique et géologie dynamique	JUNG	T Pétrographie
PLANTEFOL	T Botanique	TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique
GRASSE	T Evolution des êtres organisés	WIEMANN	T Chimie organique et struct.
PREVOST	T Chimie organique	JACQUINOT	T Spectroscopie (Orsay)
BOULIGAND	T Analyse appliquée à la Géométrie	VASSY	T Physique de l'Atmosphère
CHAUDRON	T Chimie appliquée	DESTOUCHES	T Théories Physiques
WYART	T Minéralogie et Cristallographie	PRUVOST	T Géologie
TEISSIER	T Zoologie	AMIEL	T Chimie des Solides
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay)	HOCART	T Minéralogie et Cristallographie
AUGER	T Physique quantique et Relativité.	J. P. MATHIEU	T Recherches Physiques
MONNIER	T Physiologie des Fonctions	COUTEAUX	T Biologie Animale (P. C. B.)
PIVETEAU	T Paléontologie	MAY	T Zoologie (Orsay)
ROCARD	T Physique (E. N. S.)	CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie
CARTAN	T Mathématiques (E. N. S.)	FELDMANN	T Biologie Végétale (P. C. B.)
LAFFITTE	T Chimie Générale	GUINIER	T Physique des Solides (Orsay)
FAVARD	T Géométrie supérieure	JOST	T Physiologie comparée
COULOMB	T Physique du Globe	FORTET	T Calcul des Probabilités
Mlle COUSIN	T Biologie	SCHWARTZ	T Calcul différentiel et Intégral
CHRETIEN	T Chimie minérale	CHOUARD	T Physiologie Végétale
DRACH	T Zoologie	MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.)
KASTLER	T Physique (E. N. S.)	BRELOT	T Calcul différentiel
EPHRUSSI	T Génétique	NORMANT	T Synthèse organique générale
RIVIERE	T Géologie (Orsay)	BENARD	T Chimie (E. N. S. C. P.)
GAUTHERET	T Biologie (P. C. B.)	BUVAT	T Botanique (E. N. S.)
LUCAS R.	T Recherches Physiques	DUGUE	T Statistiques Mathématiques
THOMAS A.	T Biologie cellulaire	SOULAIRAC	T Psychophysiologie
ARNULF	T Optique appliquée	ULRICH	T Physiologie Végétale (E. N. S.)
MORAND	T Physique Enseignement	MARECHAL	T Optique théorique et Appl.
SOLEILLET	T Physique (P. C. B.)	KIRRMANN	T Théories Chimiques
FORTIER	T Mécan. expérimentale des fluides	CHADEFAUD	T Botanique
DANJON	T Astronomie	Mlle LE BRETON	T Physiologie
PETIT	T Biologie maritime	SALEM	T Mathématiques générales
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique	LELONG	T Mathématiques générales
GALLIEN	T Embryologie	DEVILLERS	T Anatomie et Histologie comparées
EICHHORN	T Biologie Végétale (P. C. B.)	EHRESMANN	T Topologie Algébrique
DE CUGNAC	T Biologie Végétale (S. P. C. N.)	FRANÇON	T Physique (S. P. C. N.)
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique	GLANGEAUD	T Géographie physique et géologie dynamique
THELLIER	T Physique du Globe	GODEMENT	T Mathématiques (M. P. C.)
L'HERITIER	T Biologie Générale (Orsay)	PISOT	T Calcul des Probabilités
GRIVET	T Radioélectricité (Orsay)	ROCH	T Géologie
PONCIN	T Mécanique Générale	SCHATZMAN	T Astrophysique
DUBREIL	T Arithmétique et Théorie des Nombres	TERMIER	T Paléontologie stratigraphique

ZAMANSKY	T Mathématiques générales	BRICARD	T Météorologie
LENNUIER	T Physique (P. C. B.)	Mme ALBE-FESSARD	Psychophysiologie
RIZET	T Génétique (Orsay)	FRIEDEL	Physique des Solides (Orsay)
ROUTHIER	T Géologie appliquée	M. JULIA	Chimie Organique Structurale
Mme TONNELAT	T Relativité	LENDER	Biologie Animale (S. P. C. N.) Orsay
DIXMIER	T Mathématiques (M. P. C.)	MAGAT	Physico-chimie des rayonnements
SOUCHAY	T Chimie (P. C. B.)	Mlle QUINTIN	T Electrochimie
AIGRAIN	T Electrotechnique générale	MONOD	T Biochimie Cellulaire
BRUSSET	Chimie minérale	BENOIT	T Physiologie Animale (Orsay)
M. LEVY	T Physique théor. des hautes Energies (Orsay)	DE POSSEL	T Analyse numérique
Mme CHAIX	T Chimie biologique	CHARLOT	T Chimie analytique
Mme HUREL-PY	Biologie Végétale (P. C. B.)	HAISSINSKY	T Radiochimie
PIAUX	T Chimie (S. P. C. N.)	LEMEE	T Physiologie B. M. P. V' (Orsay)
BRUN	T Mécan. expérimentale des fluides	GUERIN	T Chimie (Orsay)
LEDERER	T Chimie biologique	CHATELET M.	Chimie (P. C. B.)
Mme DUBREIL	T Mathématiques (Agrég.)	JEAN	Physique (Orsay)
Mme LELONG	T Mathématiques (E. N. S.)	MATTLER	T Physique (Orsay)
BELLAIR	T Géologie (S. P. C. N.)	MICHEL Louis	Physique théorique (Orsay)
COTTE	T Physique (M. P. C.)	RUMPF	Chimie (P. C. B.)
DUBOIS J. E.	T Chimie (M. P. C.)	BERGERARD	Biologie Animale (S. P. C. N.) (Orsay)
LAMOTTE	T Zoologie (E. N. S.)	BERTEIN	Electronique (Orsay)
MICHEL André	T Chimie Minérale (Orsay)	BOUSSIÈRES	Chimie des Radioéléments (Orsay)
OLMER	T Energétique générale	Mme COUTURE	Thermodynamique et Mécanique Physique
ROUAULT	T Physique	ELLENBERGER	Géologie appliquée
GAUTHIER	T Mécanique appliquée	FRANC	Biologie Animale (P. C. B.)
BARCHEWITZ	T Chimie Physique	SCHNELL	Botanique tropicale (Orsay)
BROSSEL	T Physique atomique	STOLKOWSKI	Biologie Animale (P. C. B.)
BUSER	Biologie animale (P. C. B.)	ACHER	Chimie Biol. (Orsay)
CAMUS	Biologie végétale (P. C. B.)	BAUDOIN	Biologie
CASTAING	T Physique (Orsay)	BEAUMONT	Biologie Animale
CURIEN	T Minéralogie et Cristallographie	BLAMONT	Géophysique Ionosphère
MOYSE	T Physiologie végét. (Orsay)	BOURREAU	Biologie Végétale (S. P. C. N.) (Orsay)
PANNETIER	T Chimie (Orsay)	CURIE D.	Physique (M. G. P.)
POSSOMPES	T Biologie animale (P. C. B.)	DURAND-DELGA	Géologie
PULLMANN	Chimie théorique	FREON	Chimie organique (Orsay)
TEILLAC	T Physique Nucléaire et Radioactivité (Orsay)	HELLER	Physiologie végétale
TONNELAT	Biologie physico-chim.	TORTRAT	Calcul des Probabilités
VILLE	T Econométrie	CAILLEUX	Géologie (S. P. C. N.)
WILLEMART	Chimie (P. C. B.)	MAGNAN	T Physique (P. C. B.)
DODE	T Chimie (Orsay)	DAUDEL	Mécanique Ondulatoire appliquée à la
FREYMAN	T Physique (S. P. C. N.)	Mlle FOURCROY	Chimie théorique et à la Physique nucléaire
GUINOCHE	T Biologie vég. (Orsay)	BARRAUD	Biologie Végétale (S. P. C. N.)
ROLLET	T Chimie (P. C. B.)	NOIROT	Physiologie Cellulaire
Mlle JOSIEN	T Chimie (P. C. B.)	Mme FOURES-BRUHAT	Evolution des êtres organisés
CHEVALLEY	T Géomét. algébrique et théorie des groupes	Mlle VEIL	T Mécanique Analytique et Mécanique céleste
ARNOULT	T Electronique (Orsay)	LWOFF	Physiologie Générale
CHAPELLE	T Physique (Orsay)	SIESTRUNCK	T Microbiologie
DELANGE	T Mathématiques (Orsay)	LACOMBE	T Mécanique Physique et Expérimentale
DENY	T Mathématiques générales (Orsay)	BROCHARD	T Métallurgie (Orsay)
GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides	CABANNES	T Physique P. C. B. (Orsay)
LUCAS G.	T Géologie	LESIEUR	T Mécanique générale
ALLARD	T Chimie Physique	MAZET	T Mathématiques M. P. C. (Orsay)
BERTHELOT	T Physique fondamentale des hautes énergies (Orsay)		T Mécanique générale (Orsay)



A mes Maîtres :

Monsieur le Professeur M. HAISSINSKY

Monsieur M. LEDERER

En hommage de profonde gratitude
et de respect.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire d'Arcueil de l'Institut du Radium sous la direction et le patronage de Monsieur le Professeur M. Haïssinsky qui a bien voulu m'accueillir dans son Laboratoire. Son aide précieuse m'a permis d'effectuer ce travail. Son intérêt et ses conseils ne m'ont jamais été ménagés et ses encouragements continuels m'ont toujours été prodigués au cours de mes recherches. Qu'il veuille trouver ici l'expression de ma plus vive reconnaissance.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur M. Lederer, Maître de Recherches au C.N.R.S., qui m'a suggéré ces problèmes et a mis à ma disposition toutes ses ressources pour leur réalisation. A chaque étape il m'a fait bénéficier de son expérience, de ses encouragements et de son aide. Il m'est difficile de lui exprimer en quelques mots tout ce que je ressens pour lui, pour ses conseils quotidiens et son aimable soutien.

En somme, c'est à ces deux maîtres que ce Mémoire doit essentiellement ce qu'il peut contenir de valable. L'hommage que je leur adresse ne pourra jamais entièrement acquitter l'immense dette de gratitude que j'ai contractée à leur égard.

Je remercie très sincèrement Monsieur C.K.Jørgensen de l'Université Technique du Danemark, Copenhague, qui en suivant mes travaux avec un grand intérêt m'a constamment prodigué ses conseils judicieux.

Je suis très reconnaissant à Monsieur R. Muxart, chargé de la Direction du Laboratoire d'Arcueil, ainsi qu'à tout le personnel du Laboratoire pour l'aide qu'ils m'ont apportée à titres divers. Que tous mes camarades trouvent ici l'expression de mon amitié et mes sincères remerciements.

Je dois remercier vivement le Gouvernement français et le Comité d'Accueil aux Etudiants Etrangers qui, grâce à une bourse d'étude mise à ma disposition, m'ont permis de mener à bien ce travail.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550219_0014

SOMMAIRE

=====

	Pages
I - Introduction	1
II - Techniques expérimentales	10
III - Hexaquocomplexe de rhodium (III)	17
IV - Sulfates de rhodium (III)	55
V - Oxalates de rhodium (III)	72
VI - Interaction entre le chlorosel de rhodium (III) et le chlorure stanneux	90
VII - Etude électrophorétique de la méthode de préparation du rhodium-III-trichloro-tripyridine $[RhCl_3Py_3]$. . .	103
VIII - Résumé et conclusion	106
IX - Bibliographie	110

- - - - -

I - INTRODUCTION

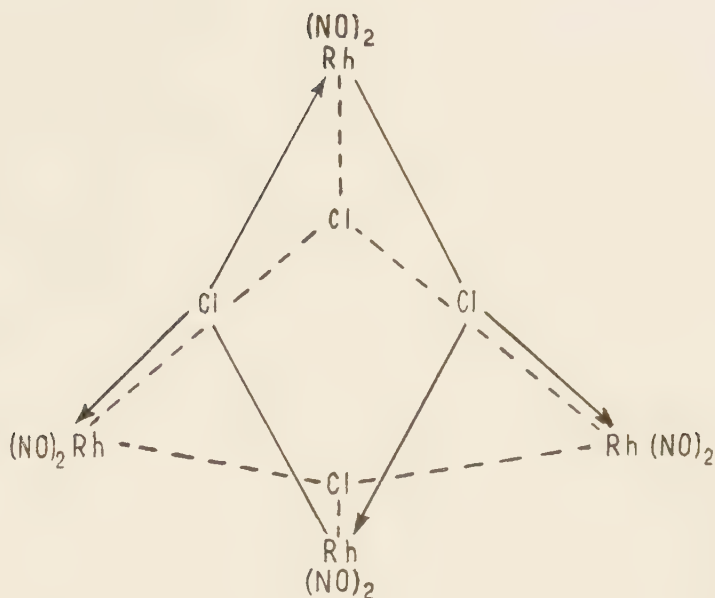
Le rhodium est un métal qui occupe la position centrale non seulement dans la famille du platine à laquelle il appartient mais également dans le groupe VIII du tableau périodique. Son comportement est donc intermédiaire entre ceux des métaux des deux familles, celles du fer et du platine. Comme ses homologues, le cobalt et l'iridium, c'est à l'état de valence 3 que le rhodium présente la plus grande variété de dérivés (1). Sa ressemblance avec les autres éléments de la famille du platine s'exprime notamment par sa forte tendance à entrer dans les formes complexes. Toutefois il se différencie très nettement des autres métaux de son groupe qui présentent en effet de nombreuses valences normales et stables alors que les composés de cet élément aux valences autres que trois sont relativement rares, souvent instables et généralement mal connus. Toutefois de remarquables progrès ont été réalisés (2) depuis une dizaine d'années dans le domaine de la stabilisation des valences et de composés non-communs de tous les métaux de transition. Grâce à ces travaux récents on connaît actuellement des complexes de coordination du rhodium dans une gamme beaucoup plus étendue d'états de valences:

-1,0,1,2,3,4,5 et 6.

Avant d'entreprendre l'étude des composés du rhodium à la valence 3, nous décrirons brièvement les formes sous lesquelles on a pu obtenir cet élément aux autres états de valences.

1 - Etat de valence -1.

C'est la valence la plus basse que l'on connaisse pour le rhodium. On peut citer d'abord l'hydrure de carbonyle, $\text{HRh}(\text{CO})_4$ (3). L'existence de sels de formule générale $\text{MRh}(\text{CO})_4$ a été récemment signalée (4,5,6). Griffith et ses collaborateurs (7) attribuent la formule suivante à $\text{Rh}^{-1}(\text{NO})_2\text{Cl}$ préparé pour la première fois par Manchot et König (8).



2 - Etat de valence 0.

L'atome Rh^0 se rencontre dans les carbonyles. $[Rh(CO)_4]_2$ de couleur orange fond à 76° en se décomposant, $[Rh(CO)_3]_4$, rouge, se sublime tandis que le carbonyle noir, $[Rh(CO)_{11}]_{11}$, se décompose vers $200^\circ(3)$.

3 - Etat de valence 1.

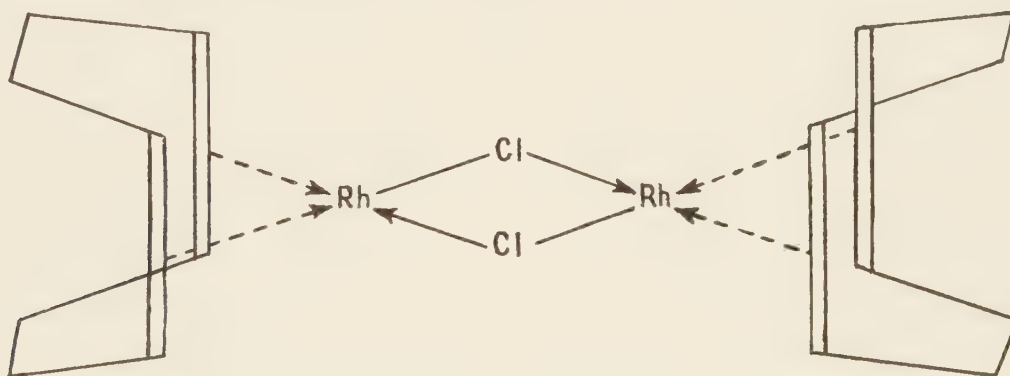
La valence 1 a été entrevue pour la première fois par Wöhler et Müller (9), sous forme de composés du type Rh_2O et $RhCl$, au cours de la dissociation thermique du sesquioxyde et du trichlorure de rhodium (III).

Les progrès réalisés dans la stabilisation des valences inférieures ont permis d'accroître très rapidement le nombre de composés du rhodium particulièrement à la valence 1 et 2. Malatesta et Vallarino (10) ont préparé des isocyano-complexes de rhodium (I) de formule générale $(R.NC)_4RhX$, où R = p-tolyle, p-chlorophényle, ou p-méthoxyphényle ; X = chlorure, perchlorate ou hexafluorophosphate. Ils sont tous diamagnétiques, bons électrolytes en solution et forment des composés d'addition avec l'eau, les alcools et le chloroforme, dans lesquels aussi le rhodium reste monovalent. On décrit également (11) des carbonyles complexes de formule générale $RhL_2(CO)X$, où L = Ar_3P , Ar_3As ou Ar_3Sb ; X = Cl, I ou SCN . Les dérivés triarylphosphites $RhL_2(CO)Cl$

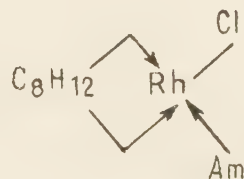
et RhL_3Cl ont été aussi obtenus (12).

Les complexes triarylposphites $\text{RhL}_2(\text{CO})\text{Cl}$ sont de même nature mais moins stables que les composés analogues des triarylposphines. Traités avec un excès de triarylposphites ils donnent des complexes du type RhL_3Cl . Le thiocyanate de sodium réagit avec les complexes $\text{RhL}_2(\text{CO})\text{Cl}$ en donnant naissance à $\text{Rh}_2\text{L}_4(\text{SCN})_2$ qui sont diamagnétiques et mauvais électrolytes. On leur attribue une structure binucléaire, les noyaux étant liés, par les groupes thiocyanates.

Par ébullition sous reflux d'une solution de RhCl_3 dans l'éthanol en présence de 1:5 cyclo-octadiène (C_8H_{12}), Chatt et Venanzi (13) ont obtenu un solide jaune et stable de composition $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{RhCl}$. Ce composé est diamagnétique et dimérique et on lui attribue la structure suivante, les atomes Cl assurant la liaison :



Traité avec une amine, Am, il donne des complexes du type



Les dérivés du $(\text{C}_8\text{H}_{12})_2\text{Rh}_2\text{Cl}_2$, où l'on remplace les atomes de chlore par d'autres groupes monovalents tels Br^- , I^- et $\text{C}_2\text{HS}^- (\text{SEt})$, ont été aussi préparés par ces auteurs. Leur stabilité décroît selon l'ordre : $\text{Cl} > \text{Br} > \text{I} > \text{SEt}$.

Dans $[C_8H_{12}RhC_5H_5]$, également obtenu par Chatt et Venanzi, le rhodium est coordonné aux neuf atomes de carbone et fournit un exemple remarquable de combinaison de coordination formée exclusivement d'hydrocarbures.

On a également signalé l'existence de complexes cationiques et anioniques, $[C_8H_{12}RhAm_2]^+$ et $[C_8H_{12}RhCl_2]^-$; un sel pur $[C_8H_{12}Rh(NH_2)_2C_2H_4][BPh_4]$ a même été isolé.

La réduction d'une solution d'hexacyanorhodate par un hypophosphite engendre selon Manchot (14) un complexe du rhodium monovalent. De même, on obtient $[HRh(CN)_5]^{3-}$ dans une solution aqueuse du trichlorure de rhodium jaune réduite par un cyanure (15). La réduction de $K_3Rh(CN)_6$ par le potassium dissous dans de l'ammoniac liquéfié a donné un complexe instable auquel Griffith et Wilkinson (15) attribuent la formule $K_8Rh_2(CN)_8$.

Un complexe rouge violacé de formule $Rh(dipy)_2ClO_4 \cdot 3 H_2O$ a été obtenu par Martin et Waing (16).

Notons également les complexes $Rh(p-Cl C_6H_4 NC)_4Cl$ et $Rh_2(CO)_4Cl_2$, tous deux décrits par Venanzi (4); dans ce dernier Cl_2 peut être remplacé par Br_2 ou I_2 .

4 - Etat de valence 2.

Les seuls composés du rhodium bivalent connus il y a une quinzaine d'années étaient le monoxyde, le monosulfure, le bichlorure et certains bisulfitecomplexes (dont la composition et la structure étaient fort douteuses). Lwyer et Nyholm (17) ont ajouté $RhBr_2$ et RhI_2 à cette liste.

Presque toutes les techniques d'analyse qualitative et quantitative du rhodium sont basées sur la formation d'un complexe coloré et (ou) insoluble du rhodium dans cette valence (18,19,20). Ryan (21) obtient par exemple en milieu chlorhydrique $Rh^{II}(C_4H_6-NSCS)_2$ de couleur rose par chauffage de rhodium (III) avec du mercapto-2 diméthyl-4,5 thiazole.

Nyholm et Dwyer (22) ont contribué largement à augmenter le nombre des complexes du rhodium bivalent avec divers coordinats tels la pyridine, les arsines tertiaires et la diméthyl glyoxime.

$\text{Rh}(\text{dipy})_2\text{Cl}, \text{ClO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$, composé rouge violacé a été récemment obtenu par Walnd et Martin (16). On peut citer $\text{Rh}(\text{NO})\text{Cl}_2$, $\text{Rh}(\text{PhNC})_4\text{I}_2$ et $\text{Rh}_2(\text{C}_8\text{H}_{12})\text{Cl}_2$ comme les autres composés du rhodium bivalent connus (4).

5 - Etat de valence 4.

Parmi les composés de rhodium quadrivalent on connaît surtout les fluorures. Le fluorure obtenu par Sharpe (23) par action du trifluorure de brome sur le bromure de rhodium trivalent est d'une composition bien établie tandis que celui préparé à partir des éléments par Ruff et Ascher (24) à la formule encore discutée : RhF_4 et RhF_5 étant les deux possibilités avancées. En solution aqueuse RhF_4 s'hydrolyse irréversiblement en donnant $\text{Rh}(\text{OH})_4$ lequel par déshydratation conduit à Rh_2O_3 . Des fluorosels du rhodium tétravalent de formule générale M_2RhF_6 où M peut être Na, K, Rb ou Cs et rhodium-IV-heptafluorure de sodium $\text{Na}_3\text{Rh}^{\text{IV}}\text{F}_7$ ont également été décrits (23,1). Dwyer, Nyholm et Rogers (25) ont isolé le chlorocomplexe de césium Cs_2RhCl_6 . L'oxyde ($\text{RhO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et le sulfure (RhS_2) sont d'autres composés cités du rhodium (IV), (1).

6 - Etat de valence 5.

Le rhodium pentavalent n'a pas encore été parfaitement caractérisé. La présence des complexes du rhodium dans cet état d'oxydation a été signalée dans les solutions pourpres résultant de l'oxydation d'un des sels de rhodium trivalent par du bismuthate de sodium (26) ou par un hypochlorite (27). Notons toutefois que l'oxydation d'une solution alcaline de rhodium (III) conduit aux valences 4, 5 ou 6

(Grube et ses collaborateurs (28)), mais aucun composé défini ou stable n'est isolable.

D'après Ormont (29) le fluorure préparé par Ruff et Ascher a la formule RhF_5 .

Autres composés suggérés(1,30): Rh_2S_5 , Rh_2Se_5 , Rh_2Te_5 et Rh_3Ge_5 .

7 - Etat de valence 6.

Grube et ses collaborateurs (28) ont émis l'hypothèse qu'un composé de valence supérieure à 5 pourrait se former au sein d'une solution de rhodium (III) lors de son oxydation, soit anodique soit par action du chlore ou d'un hypochlorite. Ils pensent qu'il se formerait RhO_4^{-2} dans les solutions perchloriques fortement oxydées.

Ce sont les seuls composés de rhodium (VI) décrits dans la littérature. Il est évident que les valences supérieures à 3 sont d'autant plus difficiles à obtenir que la charge positive du rhodium augmente. On n'a jamais pu obtenir des composés de rhodium (VII) ou (VIII).

8 - Etat de valence 3.

Ainsi que nous l'avons déjà souligné, les composés les plus stables et les plus variés du rhodium correspondent à la valence trois. La forte tendance du métal à entrer dans l'état de coordination en rend l'étude particulièrement délicate. Même les composés d'apparence simple sont souvent des complexes ou des autocomplexes et présentent de grandes analogies avec ceux du chrome (III) et du cobalt (III). Les complexes du rhodium les plus connus appartiennent aux types aminé et aminés ; le métal y est hexacoordiné et donne tous les complexes du type $[\text{RhAm}_{6-n}\text{X}_n]^{3-n}$, où n peut être égal à 0,1,2,3,4,5 ou 6. Dans le domaine des aquohalogénocomplexes on ne connaissait que les hexahalogéno- et aquopentahalogéno-complexes.

L'étude des différents types de complexes relativement stables prenant naissance lors de la réaction entre l'hydroxyde de rhodium (III) et HCl a été grandement facilitée par l'introduction de

nouvelles techniques telles que l'électrophorèse sur papier, la chromatographie sur papier ou encore la chromatographie sur papier imprégné de résines échangeuses de cations (Dowex-50). C'est ainsi que Lederer (31,32), a pu obtenir toute une série de complexes du type $(\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{Cl}_n)^{3-n}$. La nature et le nombre de ces types varient selon la concentration de HCl, la nature de l'hydroxyde et la durée de vieillissement de la solution. Ces résultats ont été vérifiés par la suite en milieu HCl plus concentré par chromatographie sur colonne de résine échangeuse d'anions, Dowex-2 et par spectrophotométrie (33).

Les difficultés majeures rencontrées lors de la séparation du rhodium dans un mélange avec d'autres métaux de la famille du platine proviennent précisément de la nature de ces éléments, caractérisés d'une part par la forte analogie qui existe entre eux et d'autre part par la tendance marquée de chacun d'eux à entrer dans un nombre élevé de combinaisons de coordination lequel est encore augmenté par leur susceptibilité de fournir une série d'états de valences différentes. Ceci explique les résultats des déterminations quantitatives du rhodium, qui sont toujours inférieurs aux valeurs théoriques. Cette anomalie paraît être la conséquence de l'existence de diverses espèces ioniques et neutres qui se trouvent dans la solution initiale. Ces espèces n'ont pas la même constante de stabilité et réagissent avec des vitesses différentes en donnant dans la plupart des cas divers composés stables. Afin d'éviter ces difficultés des travaux ont été entrepris dans ce laboratoire en vue d'obtenir une seule espèce de rhodium en solution ce qui simplifierait l'analyse et le dosage de l'élément. Les efforts précédents s'étaient soldés par autant d'échecs en milieu HCl, HBr, HNO_3 et H_2SO_4 , les solutions obtenues étant des mélanges de deux ou plusieurs sortes de complexes du rhodium cationiques, anioniques et neutres (31,32). Dans ce travail nous avons repris le problème en utilisant l'acide perchlorique dont la faible tendance à entrer dans un état de covalence ou de coordination est bien connue. L'étude de ce milieu laissait penser

que le rhodium y existerait sous forme d'un aquocomplexe, un complexe simple et fort (34). A notre surprise, la dissolution de l'hydroxyde de rhodium (III) (obtenu par précipitation par NaOH d'une solution de chlorure de rhodium) dans HClO_4 a présenté dans l'électrophorèse trois bandes cationiques d'intensités et de mobilités différentes (35).

Nous nous proposons tout d'abord d'exposer l'origine de ces trois cations obtenus lors de la mise en solution dans l'acide perchlorique de l'hydroxyde de rhodium précipité d'un chlorosel. Nous avons eu recours aux techniques habituelles de l'électrophorèse sur papier pour séparer ou isoler les différentes espèces de la solution, techniques que nous décrirons en détails dans le chapitre suivant. Ensuite nous avons cherché des méthodes simples d'obtention de l'hydroxyde pur de rhodium. Ce dernier en solution perchlorique ne donne alors qu'une seule bande rapide et cationique sur l'électrophorégramme. L'isolement et l'analyse du composé formé dans cette solution montrent la formation du $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+} (\text{ClO}_4)_3$. Jørgensen (36) a récemment publié des études spectrophotométriques sur $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ obtenu directement par action de l'acide perchlorique sur $[\text{RhCl}_6]^{3-}$. C'est par un procédé identique que Ayres et Forrester (37) affirment aussi avoir obtenu le perchlorate de rhodium. Notre étude préliminaire sur le perchlorate de rhodium a révélé que ces deux méthodes donnaient deux produits différents de celui obtenu par dissolution de l'hydroxyde pur dans l'acide perchlorique. Ces travaux demandaient donc à être revus. Puisque l'analyse gravimétrique ne peut guère différencier entre hydroxyaquo- et aquo-complexes, nous avons examiné les complexes formés dans les deux modes de préparation en les soumettant à l'électrophorèse et à la spectrophotométrie. Nous avons ensuite exploré d'autres voies de formations d'hexaquocomplexe, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, telles la réaction entre le chlorure de rhodium et le perchlorate mercurique, ou encore la réaction de formation du nitrate de rhodium (III).

La chimie du rhodium (III) même dans des états de combinaison aussi communs que le nitrate, le sulfate, l'oxalate etc. est beaucoup moins bien connue que celle du chrome (III) ou du cobalt (III).

D'autre part, comme le rhodium fournit des complexes relativement stables (31, 32, 38) nous avons pensé qu'il serait utile d'étendre notre étude électrophorétique et spectrophotométrique à quelques autres dérivés du rhodium.

Nous avons entrepris des recherches sur les sulfates de rhodium et surtout sur la forme rouge, ceux-ci n'ayant encore fait l'objet d'aucune description approfondie tant sur le plan de la préparation que sur les propriétés. Ceci fait l'objet du chapitre 4.

Le cinquième chapitre est consacré à la préparation et à l'étude des propriétés électrophorétiques et spectrophotométriques du tri-oxalate de rhodium.

On ne connaissait pas encore la nature ni la composition du complexe rouge framboise obtenu par chauffage d'une solution d'un sel de rhodium (III) en présence de chlorure stanneux en milieu acide chlorhydrique, bien que ce complexe coloré soit le plus couramment utilisé dans la révélation et la détermination quantitative du rhodium. Nous avons poursuivi nos recherches sur ce composé en solution et les résultats obtenus sont décrits dans le chapitre 6.

Nous présenterons enfin dans le chapitre 7 nos résultats concernant le nombre et la nature des espèces formées lors de réaction entre le chlorure de rhodium et la pyridine.

II - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

=====

Les techniques de chromatographie et d'électrophorèse ont servi dès leur découverte aux problèmes de séparation des mélanges organiques et inorganiques. Kawamura et ses collaborateurs (39) et Lederer (40) ont récemment étendu le champ d'application de l'électrophorèse à l'analyse des complexes du chrome (III). Ce dernier auteur, en combinant l'électrophorèse et des techniques radiochimiques et en utilisant des indicateurs radioactifs, a pu étudier les formes complexes et les réactions entre les ions Cr (III) et SO_4^{2-} . L'électrophorèse a servi également à l'étude des espèces ioniques et radioactives formées dans des réactions Szilard-Chalmers (41). Lederer (31,32) a employé l'électrophorèse sur papier et la chromatographie, principalement sur papier imprégné de résine Dowex-50 (voir plus loin), pour la séparation et l'identification des complexes halogéno-, sulfato- et nitrato- de rhodium (III). Dans les travaux antérieurs la chromatographie et l'électrophorèse étaient ainsi essentiellement utilisées pour séparer des mélanges. D'autre part, il est bien connu que la spectrophotométrie est souvent employée pour le dosage des éléments et pour la détermination de la composition et de la constitution des complexes en solution. Il était donc tout indiqué de combiner les techniques de la chromatographie, de l'électrophorèse et de la spectrophotométrie pour étudier les complexes du rhodium (III). Les complexes du rhodium sont relativement stables (38), ce qui permet donc leurs séparations tant par électrophorèse que par chromatographie. Dans le travail que nous allons présenter nous étudierons les spectres d'absorption dans le visible et l'ultraviolet des complexes du rhodium (III), dont la pureté a été examinée au préalable par l'électrophorèse et par chromatographie.

I - ELECTROPHORESE

Sous le nom d'électrophorèse on désigne (42) une technique permettant la mise en évidence, par suite de leur différence de mobilités sous l'influence d'un champ électrique, de différents constituants plus ou moins ionisés d'un mélange. Selon la forme des milieux dans lesquels on fait déplacer la particule chargée, on distingue en général :

- 1) "électrophorèse libre" dite également "électrophorèse en frontières" et
- 2) "électrophorèse sur support inerte" ou "électrophorèse en zones".

Dans l'électrophorèse "en frontières" le déplacement de différents constituants a lieu dans un électrolyte libre d'une substance qui peut offrir de résistance au mouvement des ions d'où l'appellation "électrophorèse libre". Les constituants du mélange se manifestent sous forme de frontières correspondant à des zones de différentes substances imbriquées les unes dans les autres. Bien que ce soit une technique excellente pour la détermination précise des mobilités électrophorétiques des ions, elle ne permet pas la séparation à l'état pur des constituants lorsque le mélange en contient plus de deux.

Presque simultanément à l'électrophorèse en frontières se développait la technique de l'électrophorèse "en zones" où les zones de différents constituants sont stabilisées sur un support inerte et se manifestent sous forme de zones distinctes nettement séparées les unes des autres. Les travaux de Lodge (43) sont à l'origine de l'électrophorèse en zones. C'est, comme la définissent Strain et Sato (44) une technique de migration différentielle, où les différents constituants ioniques d'un mélange migrent sous l'action d'un champ électrique avec leurs vitesses propres dans une solution électrolytique stabilisée sur un support inerte. Bien que cette technique ait

été utilisée dès 1923 par Kendell (45) pour la séparation de mélanges binaires de terres rares et des autres métaux, ce n'est qu'après la découverte et le succès rapide remportés par la chromatographie de partage, que l'électrophorèse sur support inerte a pris son plein essor en tant que méthode microchimique et préparative. Les différentes colonnes contenant des supports inerts sont utilisées pour l'électrophorèse préparative tandis que l'électrophorèse sur papier s'est révélée comme étant très utile en microanalyse.

Le champ d'application de l'électrophorèse sur papier, tout d'abord limité à la séparation des aminoacides et des protéines (Durrum (46)), s'est rapidement étendu aux domaines de la chimie organique et inorganique. Les nombreux livres et articles publiés à ce jour sont autant de témoignages de son efficacité. Les avantages principaux de l'électrophorèse sur support inerte par rapport à l'électrophorèse en frontières développée par Tiselius, sont (47) :

- 1) la possibilité de réaliser la séparation complète des diverses zones de substances,
- 2) le fait que cette technique est applicable à la séparation de substances de faible poids moléculaire aussi bien qu'à des substances de poids moléculaire élevé.

L'électrophorèse sur papier permet une détermination sans équivoque de la nature des charges d'espèces inconnues, l'isolement d'isomères, d'homologues et d'analogues ainsi que le fractionnement de mélanges complexes (31,32,35,41). Les succès remportés par cette technique dans l'étude (31,32) des chlorocomplexes du rhodium (III) nous ont incités à l'appliquer à d'autres complexes du même métal.

On a réalisé l'électrophorèse à l'aide d'un appareillage simple (Fig. 1).

On emploie ordinairement pour l'électrophorèse des bandes (27x40cm) de papier des Papeteries d'Arches n° 302. La bande de papier est tout d'abord imbibée avec le même électrolyte que celui qui a servi à former le complexe puis essorée entre deux feuilles de papier filtre. La solution à analyser est alors déposée sur la ligne de départ (milieu de la bande en général) soit en ligne soit sous forme de tache

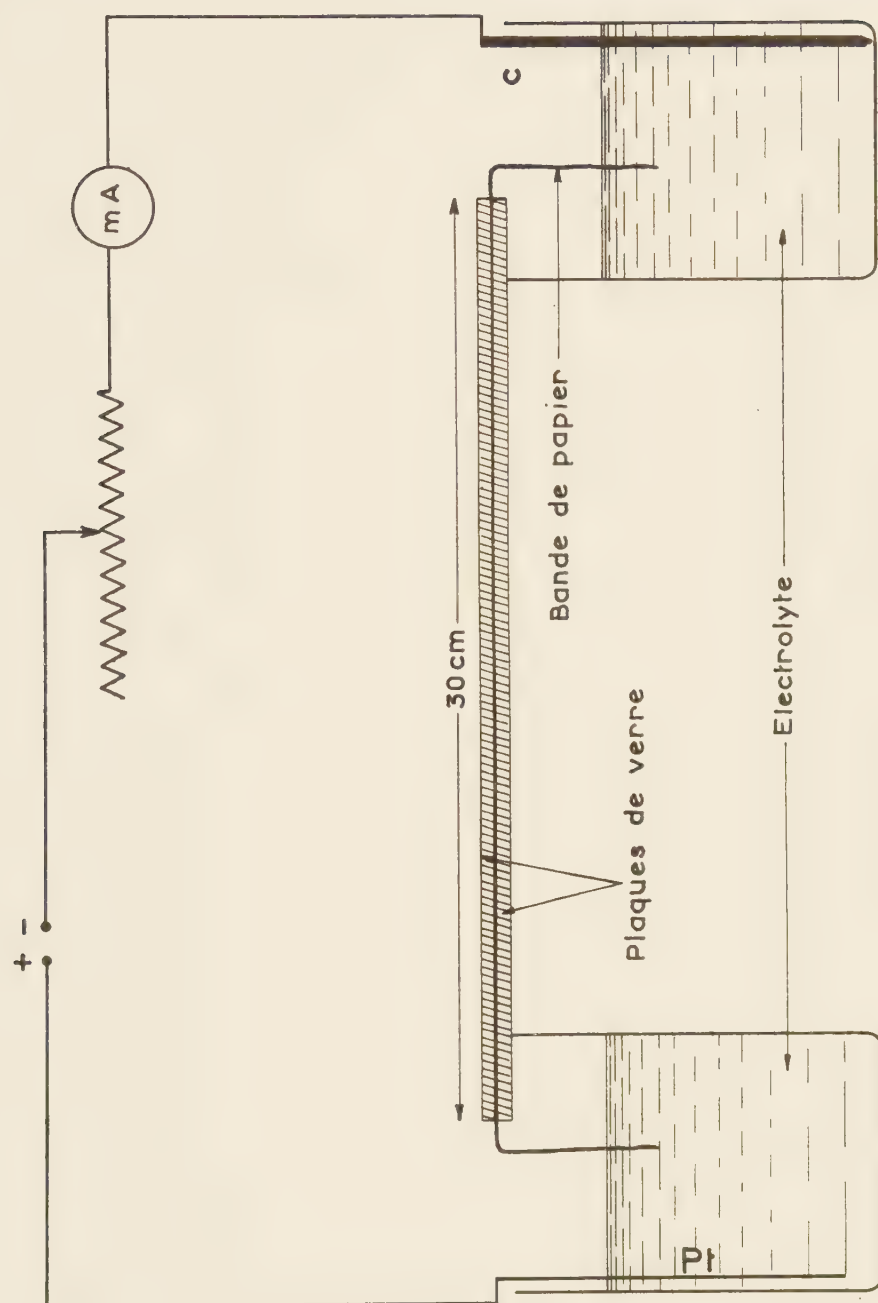


Fig.1 – Dispositif utilisé pour l'électrophorèse sur papier.

à l'aide d'une micropipette. La bande est placée ensuite entre deux plaques de verre étroitement serrées l'une contre l'autre à l'aide de pinces et l'ensemble est placé sur le rebord de deux vases d'électrodes contenant un volume égal d'électrolyte de façon à ce que les extrémités du papier plongent dans la solution électrolytique. On applique invariablement une différence de potentiel de 250v pendant 45 minutes. La bande de papier est ensuite récupérée et séchée. Les zones ou bandes électrophorétiques qui correspondent aux différents complexes formés par le rhodium sont alors révélées en pulvérisant sur le papier une solution de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et KI dans HCl 5 M et par chauffage du papier sous lampe infra-rouge.

Notons également que nous avons opéré dans l'électrophorèse avec la même atmosphère ionique que celle du milieu de préparation afin de ne pas provoquer de changements dans la composition des complexes au cours de l'électrophorèse.

Nous avons opéré de manière identique dans nos travaux d'isolement des complexes en nous servant d'une bande de papier plus épais Whatman N° 3 MM (8cm de large). On a ajouté dans ce cas une autre bande étroite (1 cm) et parallèle à la première, traitée de la même façon et destinée à servir de témoin. Après l'électrophorèse, seule la bande-guide était révélée. On coupe la zone correspondante de l'électrophorégramme principal et on élue le complexe de cette bande avec la solution des réactifs employés pour la formation du complexe ou pour effectuer l'électrophorèse. La solution ainsi obtenue a été employée pour l'étude des propriétés du complexe.

II - CHROMATOGRAPHIE

Nous avons également étudié la pureté de nos composés en nous servant de la chromatographie soit sur papier simple soit sur papier imprégné de résine échangeuse de cations, Dowex-50. Nous n'avons pu obtenir de papier imprégné de résine échangeuse d'anions, la finesse

des grains dont nous disposions ne s'y prêtant pas. Nous avons donc utilisé des colonnes de Dowex-2 pour la séparation des différentes espèces anioniques. L'absorption sur une résine dépend avant tout de la nature et du nombre de charges des espèces ioniques ; les ions les plus ionisés sont le plus fortement retenus par la résine tandis que ceux portant moins de charges ou des charges de signes opposés sont entraînés par le solvant. La résine préalablement lavée avec l'éluant est soigneusement tassée dans un tube de verre étroit (8 mm de diamètre et 10 cm de haut) disposé verticalement. On dépose quelques gouttes de la solution à analyser au sommet de la colonne et on élue avec un solvant approprié. Les complexes différemment chargés se séparent en formant des anneaux.

Des papiers imprégnés de résine Dowex-50, préparés d'après la méthode développée par Lederer (48-50), s'avèrent très utiles dans la séparation de cations portant un nombre différent de charges. Ces papiers se comportent comme des colonnes de résine échangeuse d'ions tout en réduisant considérablement le temps de développement du chromatogramme. Lederer et Kertes (50) ont également établi la relation entre la valeur du R_M et le pH du solvant utilisé :

$$x \text{ pH} = R_M + \text{constante.}$$

$$x = \text{la charge d'ion, } R_M = \log \left(\frac{I}{R_f} - 1 \right).$$

Ces auteurs ont souligné la possibilité d'utiliser cette relation dans la détermination de la charge d'un ion. Nous avons repris cette technique pour la séparation ainsi que pour la détermination des charges des complexes.

On lave la résine Dowex-50 colloïdale avec HCl 6 N jusqu'à ce que le filtrat soit exempt de fer. Lavée ensuite avec un grand excès d'eau distillée pour éliminer HCl, la résine est alors suspendue dans l'eau distillée afin de former une suspension de consistance 25g par litre. On passe des bandes de papier Whatman N° 1 dans cette suspension de façon à obtenir une couche uniforme de résine, et on les

pose sur une autre feuille du même papier filtre. Après séchage pendant 24 heures les bandes de papier sont prêtes pour la chromatographie. Elles ont l'apparence d'un papier non traité. On emploie d'habitude la technique ascendante pour le développement des chromatogrammes.

III - SPECTROPHOTOMETRIE

La connaissance incomplète de la chimie des éléments des deuxième et troisième séries de transition et la difficulté que présentent ces métaux dans l'obtention d'hexaquo-ions ont retardé jusqu'à ces dernières années l'étude des spectres des composés de ces éléments. Ce n'est qu'en 1956, par exemple, que les spectres des complexes chloro-, oxalato-, etc., de rhodium (III) ont été étudiés par Jørgensen (36) qui les a interprétés à l'aide de la théorie de champ des coordinats. Le spectre d'un complexe est grandement modifié par le remplacement d'un des coordinats par un autre (51) ; il est donc évident que la présence des différents homologues ou analogues dans une solution ne peut que modifier la position des maxima et des minima d'un spectre. L'affirmation sans confirmation qu'un seul complexe se forme pendant une réaction pourrait donc amener à des résultats erronés. Nous nous sommes ainsi proposés d'étudier dans le présent travail les spectres d'absorption des complexes purifiés, aquo-, oxalato-, et sulfato, etc..., de rhodium (III) et d'en comparer les résultats avec ceux des travaux antérieurs.

Nous nous sommes servis d'un spectrophotomètre Jobin et Yvon. Les mesures ont été effectuées avec des cuves en quartz de 10 mm d'épaisseur pour les solutions diluées, de 5 mm d'épaisseur pour les solutions concentrées ou fortement absorbantes. Les spectres ont été enregistrés entre 208 et 600 m μ avec des relevés tous les 2 m μ autour des maxima et des minima et tous les 5 m μ entre ceux-ci.

III - HEXAQUOCOMPLEXE DE RHODIUM (III).

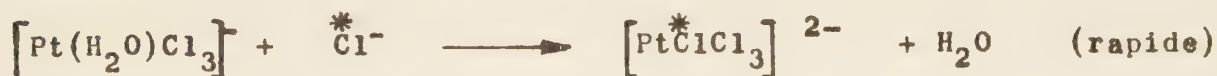
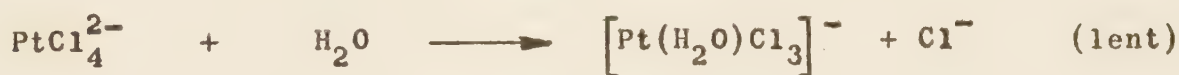
L'hypothèse sur l'hydratation des ions en solution aqueuse a tout d'abord été avancée pour expliquer le fait apparemment anormal que les gros ions tels que K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- et I^- ont des mobilités qui sont sensiblement les mêmes tandis que les petits tels que Li^+ et Mg^{2+} se déplacent relativement moins rapidement. Ces faits ainsi qu'un certain nombre de propriétés des solutions électrolytiques (densité, conductibilité, nombres de transport, propriétés optiques, etc...) montrent que, par suite de l'orientation du champ (dipolaire) interne d'une molécule d'eau introduite par le champ intense ($4,8,10^6$ unités C.G.S. pour Na^+ par exemple) d'un ion, celui-ci est susceptible de fixer une ou plusieurs molécules d'eau (52,53). Cet effet est proportionnel au pouvoir de polarisation de l'ion, déterminé par la charge divisée par le rayon de l'ion. Les gros ions d'une charge moindre exercent un effet moindre tandis que les petits ions, ou encore ceux à charge élevée ont un effet plus marqué. L'ensemble qui en résulte par attraction électrostatique entre l'eau et l'ion, est désigné sous le nom d'aquocomplexe. On admet généralement pour les ions relativement simples tels que ceux des sous-groupes IA et IIA du système périodique et les halogènes la liaison entre l'ion central et l'eau coordonnée est du type électrostatique et que par conséquent il y a un échange continu dans la solution entre les molécules d'eau coordonnées et celles de la solution. Ainsi les aquocomplexes électrostatiques ne font pas de distinction entre la molécule d'eau coordonnée et celles se trouvant dans la masse de la solution, les complexes sont donc labiles. D'autre part par suite de l'augmentation de la charge nucléaire le pouvoir de polarisation de l'ion central augmente avec le nombre atomique de l'élément et par conséquent la force unissant la molécule d'eau avec l'ion central devient de plus en plus forte. Le caractère de la liaison de l'aquocomplexe évolue ainsi avec passage de plus en plus marqué du type

électrostatique à celui de covalence quand on passe des éléments légers aux éléments lourds. Cette liaison covalente étant forte les aquocomplexes des éléments avec hautes charges gardent leur entité en solution et sont inertes. Il en est a fortiori de même avec les métaux du groupe du platine (53). Ainsi Hunt et Taube (54) ont confirmé la composition et la stabilité du complexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et ont trouvé que le temps de demi-réaction pour l'échange entre H_2O coordonnée et H_2^{18}O est de 40 heures. On a également établi l'identité de la nature de la liaison de $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ avec celle de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Les propriétés magnétiques sont souvent utilisées pour distinguer les deux formes de liaison des complexes de coordination (55,56). Les complexes liés par la force électrostatique sont paramagnétiques par suite de la présence d'électrons non-appariés dans l'ion central. Par contre le diamagnétisme des complexes octaédriques des métaux des groupes du palladium et du platine démontre la forte tendance de ces éléments à former les liaisons covalentes.

D'une façon générale, il est admis que tous les ions métalliques sauf les gros ions monovalents mentionnés ci-dessus se trouvent dans l'eau sous forme d'aquocomplexes analogues aux ammines dans l'ammoniac liquéfié (57). Bien que toute une série d'aquocomplexes puissent exister simultanément sous forme d'aquocomplexes mixtes (donnés par formule générale $[\text{MX}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(z-n)+}$) dans les solutions relativement concentrées, on s'accorde à penser que dans les solutions aqueuses fortement diluées tous les indices de coordination de l'ion central sont occupés uniquement par H_2O (57) et l'édifice qui en résulte est un aquocomplexe pur auquel on assigne la formule $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_n]^{z+}$, les valeurs de n étant en général 4 ou 6 pour la sphère interne de coordination. Le nombre de molécules d'eau faisant cortège à l'ion semble pourtant dépendre du phénomène étudié (52,53). Certaines études (nombre de transport, polarographie, etc...) révèlent que l'action de l'ion s'étend sur plusieurs couches moléculaires d'eau autour de l'ion, néanmoins les calculs basés sur les données de densité et

de conductibilité (58) ainsi que d'autres méthodes (59) de détermination du nombre de coordination d'un ion montrent que l'ion électrolytique est identique à l'ion cristallin et qu'il existe dans les deux cas, au moins dans la première sphère de coordination, un même nombre de molécules d'eau. Cette opinion est corroborée par l'étude d'échange (60) avec H_2^{18}O , par l'étude des solutions aux rayons X (61), ainsi que par l'interprétation de données magnétiques et spectrophotométriques à l'aide de la théorie des champs de coordinats (55, 56, 62).

La connaissance de la composition de l'ion en solution est d'une grande importance pour expliquer de nombreux phénomènes (refractivité, point d'ébullition, point de congélation, pression de vapeur, densité, chaleur spécifique, compressibilité, solubilité de mauvais électrolytes etc...) et également pour établir les théories des réactions en solution (52, 53). L'eau étant elle-même un bon nucléophile, le remplacement d'un coordinat par un autre est souvent précédé par la formation d'un aquocomplexe (63). L'échange isotopique de Cl dans PtCl_4^{2-} s'exprime par exemple par les réactions :



ces faits en somme expliquent la raison du grand intérêt porté par les chimistes à l'étude des aquocomplexes.

Les aquocomplexes des métaux du groupe du platine étant relativement stables auraient dû normalement être utilisés pour la séparation de ces éléments par exemple par électrophorèse. On possède malheureusement peu de renseignements sur ces aquocomplexes en comparaison avec $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Ainsi les travaux sur $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ datent seulement de 1956. Jørgensen (36) a supposé que ce complexe se formerait dans la solution obtenue par le

chauffage de $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ avec HClO_4 . C'est par une méthode identique, mais en partant de $\text{RhCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ au lieu de $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ que Ayres et Forrester (37) ont isolé des cristaux dont l'analyse correspond à $\text{Rh}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Lederer (31) a montré par électrophorèse que l'hexaquocomplexe de rhodium est formé comme l'un des produits de vieillissement d'une solution aqueuse du chlorure de rhodium.

Les travaux électrophorétiques de Lederer (31,32) sur les solutions d'hydroxyde de rhodium dans HCl , HBr , HNO_3 et H_2SO_4 ont montré que le rhodium existe dans ces milieux sous plusieurs espèces ioniques précisément par suite de sa forte tendance à entrer en covalence avec un ion, groupe ou molécule. Ces milieux se révèlent, ainsi impropres à la séparation du rhodium des autres éléments de son groupe. Les seuls milieux dans lesquels on puisse s'attendre à trouver le rhodium sous une seule espèce unique sont le perchlorique et le nitrique en raison de leur peu d'affinité pour un état de covalence ou de coordination avec un atome. C'est dans cet esprit que nous avons entrepris l'étude des différentes méthodes de préparation et des propriétés du perchlorate et du nitrate de rhodium. L'hydroxyde de rhodium servant de point de départ pour la préparation de la plupart des composés hydratés ainsi que celle des composés en question, nous avons jugé utile d'étudier en premier lieu la préparation et la purification de cet hydroxyde.

Hydroxyde de rhodium (III) électrophorétiquement pur.

L'hydroxyde de rhodium s'obtient d'après Leidié (64) par précipitation par KOH ou par NaOH d'un sel de rhodium autre que le sulfate.

Nous préparons cet hydroxyde en ajoutant à froid dans une solution aqueuse de $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ (Johnson Matthey & Co. London) ou de $\text{RhCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (Prolabo) un très léger excès de NaOH 1N, l'hydroxyde de rhodium étant soluble dans un grand excès d'alcali. Le produit jaune obtenu est lavé et centrifugé plusieurs fois jusqu'à ce qu'il soit exempt d'alcali. L'hydroxyde de rhodium frais se dissout facilement dans l'acide perchlorique normal et donne une solution jaune

citron, stable à la température ambiante. La figure 2(a) montre l'électrophérogramme de cette solution dans HClO_4 1N. On trouve trois espèces cationiques de rhodium, la plus lente est en quantité faible tandis que la plus rapide constitue la majeure partie de la solution. Un vieillissement de la solution à la température ambiante ne modifie ni la nature ni la quantité de ces trois espèces. L'addition d' AgNO_3 à cette solution ne produit à froid aucune modification dans la nature des espèces de rhodium. Par contre un léger chauffage de 10 minutes environ au bain-marie de ce mélange avec AgNO_3 détruit les deux espèces moins rapides et l'électrophorèse ne donne alors qu'une seule bande cationique et rapide de rhodium (fig. 2 d). Nous avons également pu éviter la formation des deux espèces lentes par précipitations répétées de l'hydroxyde de rhodium suivies de redissolution du précipité dans l'acide perchlorique normal, l'opération étant répétée jusqu'à ce que la solution ne donne plus par électrophorèse que la seule espèce rapide de rhodium. Nous avons ainsi obtenu (fig. 2e) après trois ou quatre opérations toujours à la température ambiante, une solution contenant le rhodium sous forme d'une espèce unique et cationique à charge élevée. Ces deux opérations excluent toute possibilité pour les deux espèces lentes provenant de l'hydroxyde de rhodium de la première précipitation, d'être hydroxycomplexes. D'après ce que nous venons de voir il s'agit le plus vraisemblablement d'aquochlorocomplexes à savoir : $[\text{RhCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ et $[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$. Nous avons donc ici un exemple de la formation d'un hydroxyde qui contient dans le réseau de l'hydroxyde de rhodium des unités encore liées à un ou deux Cl^- .

Les constatations de Lederer (31, 32) démontrent que tous les composés du type $[\text{RhCl}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{(3-n)+}$ prennent naissance dans l'hydrolyse d'un chlorosel de rhodium. Ce fait prouve que, dans l'hydrolyse d'un chlorosel les chlorogroupes sont remplacées par H_2O selon un processus d'hydratation. Pour comprendre plus facilement ce qui se passe pendant la précipitation de l'hydroxyde de rhodium à

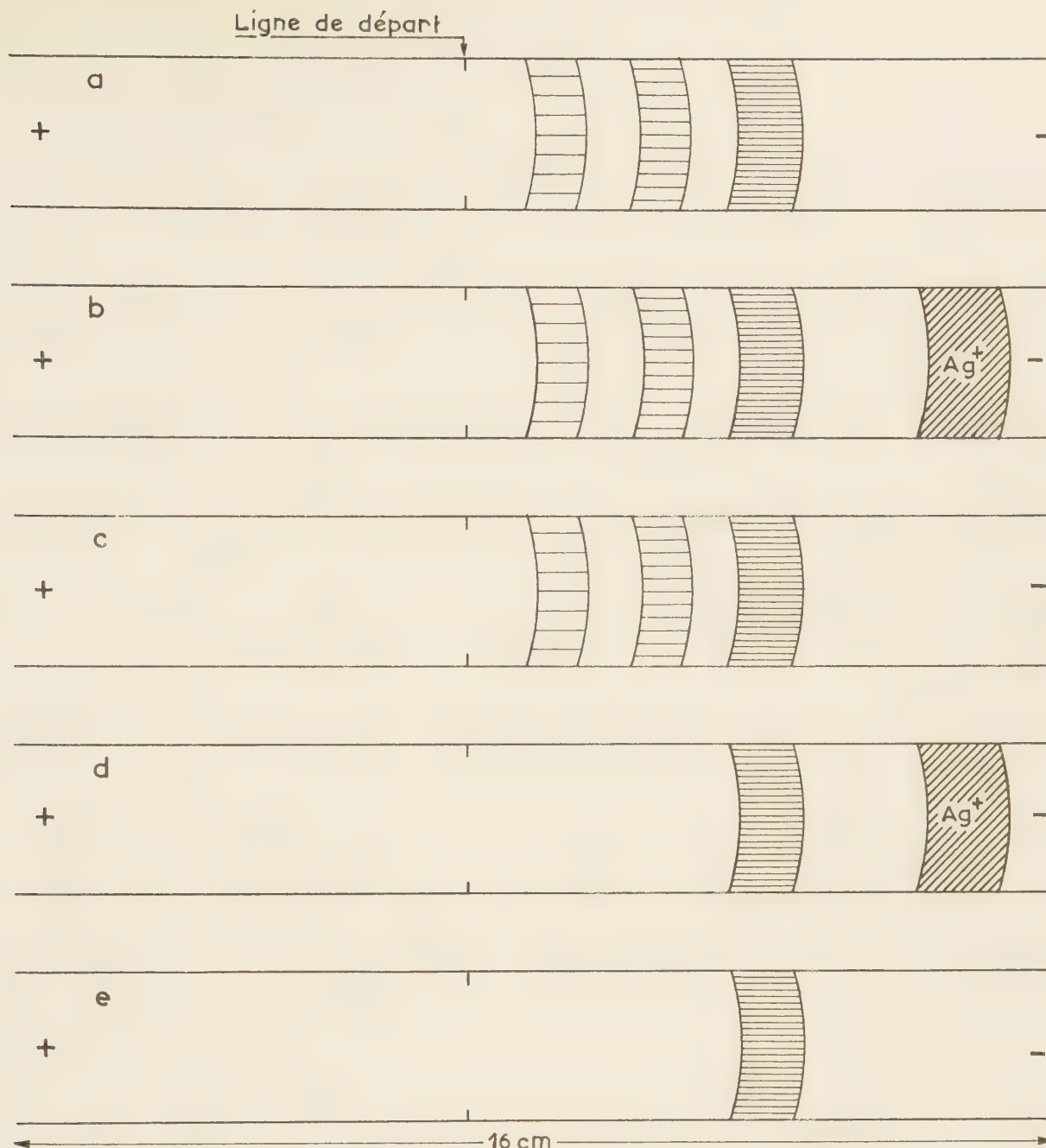
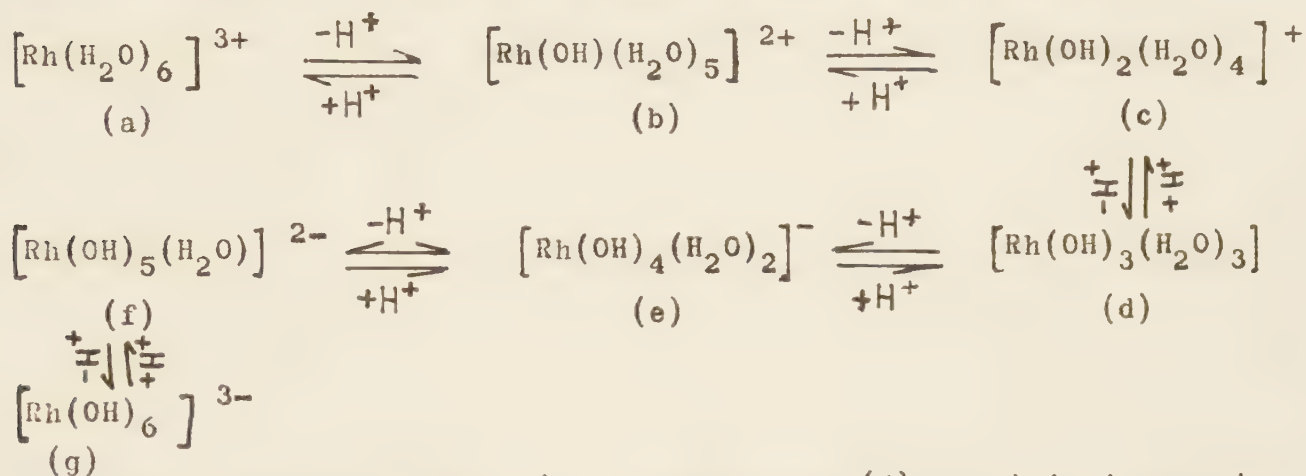


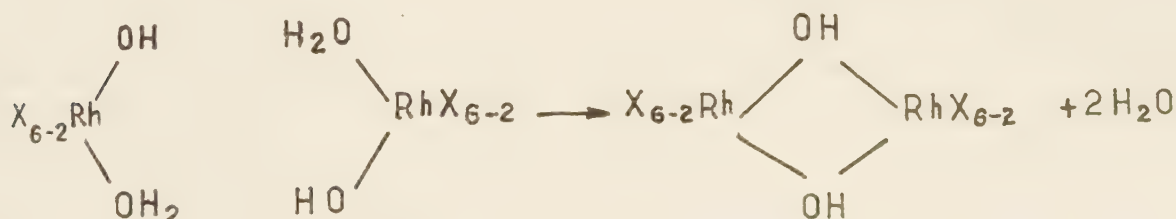
Fig. 2 - Electrophorégrammes (250 V-45 min; électrolyte : HClO_4 1N) de

- a) Dissolution dans HClO_4 1N de l'hydroxyde de rhodium précipité d'une solution de chlororhodite de sodium par NaOH.
- b) Solution (a) + AgNO_3 (sans chauffage.)
- c) Solution (a) chauffée au bain-marie pendant 45 minutes.
- d) Solution (b) chauffée au bain-marie pendant 10 minutes.
- e) Dissolution dans HClO_4 1N de l'hydroxyde de rhodium obtenu après quatre reprécipitations par NaOH suivies de redissolution dans HClO_4 1N.

partir d'un chlorosel, nous pouvons considérer le cas simple, celui de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ formé par hydratation dans la solution aqueuse du sel. Le passage de la solution à la basicité par addition d'un alcali se traduit pour les molécules d'eau coordonnées par une perte graduelle d'un proton et de ce fait par leur remplacement progressif de groupes OH^- . On peut résumer cette réaction par le schéma suivant :



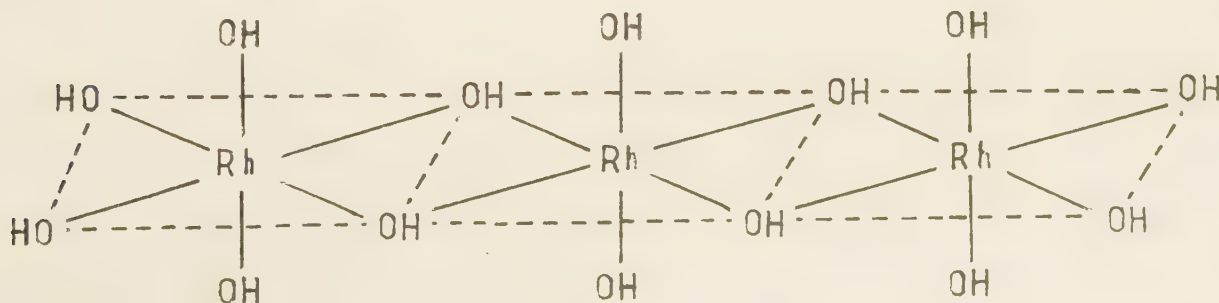
Ces différents types, à l'exception de (d), sont ioniques et solubles dans l'eau parce que les forces de répulsion s'exerçant entre eux du fait de leurs charges les tiennent séparés et les empêchent de se polymériser. Par contre l'absence de telles forces dans le cas de $[\text{Rh}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ neutre permet la polymérisation. Il en résulte par le mécanisme d'"olation" décrit pour la première fois par Pfeiffer (65) et Werner (66) un réseau géant constitué par des Rh^{3+} , OH^- et des molécules d'eau. Le schéma de formation de ces structures polymérisées ou polynucléaires serait selon ces auteurs :



Ces macromolécules sont insolubles en raison de leur haut poids moléculaire. Naturellement d'autres types neutres tels que $[\text{RhCl}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ ou $[\text{RhCl}_2(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_3]$, s'ils existent dans la solution, peuvent eux aussi prendre part à la formation de ce réseau. Ce sont ces chlorohydroxyrhodium constituant de la macromolécule qui donnent naissance à $[\text{RhCl}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ et à $[\text{RhCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ lors de la dissolution dans l'acide perchlorique de l'hydroxyde de rhodium obtenu par précipitation d'un chlorosel.

Nous avons observé que la solubilité ainsi que la nature de l'hydroxyde de rhodium changent par vieillissement à la température ambiante ou par chauffage ; dans les deux cas le produit brunit et devient colloïdal, ce qui facilite alors la filtration de l'hydroxyde. Cet hydroxyde brun est presque insoluble à la température ambiante mais se dissout facilement dans l'acide perchlorique après chauffage d'environ 5 minutes au bain-marie. On obtient alors une solution jaune brun au lieu de la solution jaune citron obtenue à partir de l'hydroxyde fraîchement préparé. L'électrophorèse de cette solution jaune brun donne (Fig. 3) une traînée étendue à partir de l'origine sur une distance toujours inférieure à celle parcourue par la bande rapide de la figure 2.

Le schéma ci-dessus donnant le mécanisme de formation de l'hydroxyde de rhodium permet également d'expliquer ces résultats. Les constituants du réseau ont beaucoup plus l'occasion de se rencontrer et d'augmenter ainsi la grosseur du réseau par "olation" lors du vieillissement ou du chauffage. Ceci est dû à des réactions de condensation conduisant à un réseau macromoléculaire dans lequel les atomes du métal sont liés les uns aux autres par les ions OH^- et probablement aussi par les molécules d'eau (67), comme le montre le schéma suivant :



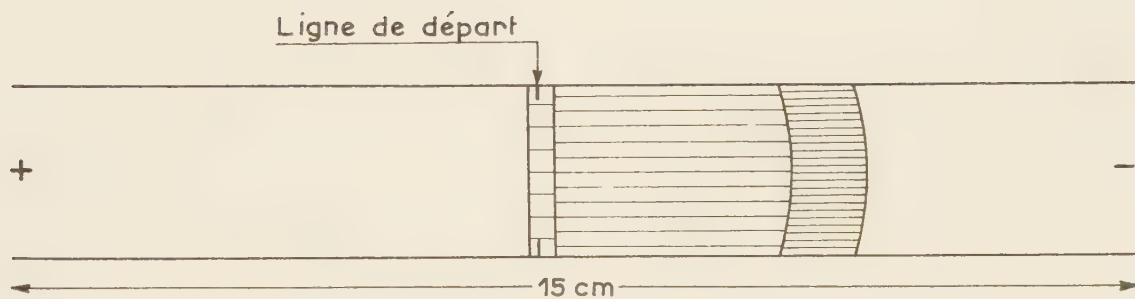


Fig. 3 - Electrophorégramme (250V-45 min; électrolyte: HClO_4 1N) de la solution obtenue par dissolution dans HClO_4 1N de l'hydroxyde de rhodium vieilli ou chauffé.

Ce schéma linéaire se développe dans les trois dimensions pour que le nombre de coordination du rhodium soit atteint et le réseau géant soit neutre en donnant le rapport rhodium sur OH^- de 1:3. La formation de cette structure condensée et géante est à la base de la diminution de la solubilité de l'hydroxyde de rhodium, dans un acide, après chauffage ou après vieillissement. La décantation facile de l'hydroxyde de rhodium vieilli ou chauffé et le fait que l'hydroxyde frais et jaune ne peut être séparé sans centrifugation prouvent que pendant le vieillissement ou le chauffage de l'hydroxyde il se produit un grossissement de la structure polymoléculaire d'hydroxyde. Dans l'hydroxyde frais et rapidement centrifugé les agrégats sont relativement petits et par conséquent facilement attaqués par des acides. Il est possible que le chauffage des hydroxydes vieillis ou chauffés avec de l'acide puisse aboutir à une solubilisation sans qu'il y ait pour autant une transformation complète des polymolécules à l'état monomoléculaire. Mulay et Selwood (68) ont déjà signalé dans le cas du fer l'existence d'ions du type $[\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Fe}]^{4+}$. Il se peut aussi qu'un ou deux hydroxygroupe des macromolécules restent attachés au rhodium qui donnera un complexe moins rapide. Ce sont ces types polynucléaires ou les formations peu chargées qui donnent les bandes lentes dans l'électrophorèse des solutions obtenues à partir d'hydroxyde de rhodium vieilli ou chauffé.

La meilleure condition pour obtenir l'hydroxyde de rhodium reste donc la précipitation par NaOH ou par KOH à froid suivie d'une séparation immédiate par centrifugation. Si l'on part d'un sel de rhodium comme le chlorure, les opérations de précipitations suivies de dissolution dans l'acide perchlorique doivent être répétées jusqu'à ce que l'électrophorèse de la solution, en milieu acide perchlorique normal, ne donne qu'une seule bande cationique et rapide de rhodium. Dans ce qui suit nous entendrons par "hydroxyde de rhodium électrophorétiquement pur" un hydroxyde qui a répondu à cette condition.

Perchlorate de rhodium (III)

Lorsque l'on porte à l'ébullition un chlorosel de rhodium dans de l'acide perchlorique ($\sim 5N$), on obtient une solution jaune rouge. Récemment cette solution a été prise comme point de départ pour la préparation du perchlorate de rhodium. Jørgensen (36) a étudié le spectre d'absorption d'une solution obtenue en maintenant à l'ébullition pendant une demi-heure un mélange de 0,5g de $Na_3RhCl_6 \cdot 12 H_2O$ et 50 ml de $HClO_4$ 5M. Il a attribué les bandes d'absorption à 395 et à $\sim 303 m\mu$ données par cette solution diluée jusqu'à $HClO_4 N$, à $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ qui aurait été formé pendant le chauffage. Ayres et Forrester (37) ont préparé un composé jaune par chauffage de $RhCl_3 \cdot 4 H_2O$ avec $HClO_4$ 5M. Ils rapportent que l'analyse du composé correspond à la formule $Rh(ClO_4)_3 \cdot 6 H_2O$. Ces auteurs obtiennent également les mêmes maxima que ceux observés par Jørgensen sans cristallisation. (Ayres et Forrester 395 et 300 $m\mu$; Jørgensen 395 et 300 $m\mu$).

La réaction entre l'hydroxyde et l'acide perchlorique a été étudiée en premier lieu par Grube et ses collaborateurs. L'hydroxyde de rhodium précipité d'une solution aqueuse de rhodium-hexachlorure de sodium et dissous dans $HClO_4$ leur avait donné une solution rouge-foncée. Dans cette solution Grube et Kesting (69) ont supposé la formation d'un composé dont la formule $[Rh(OH)_2ClO_4]$ a été mise en doute par Ayres et Forrester (37). Jørgensen (36) conclut à la formation de perchlorates basiques pendant le titrage de $Rh(OH)_3$. Comme nous l'avons déjà signalé une solution de l'hydroxyde de rhodium est jaune clair et non rouge foncé.

Une étude comparative et préliminaire de la solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium électrophorétiquement pur dans l'acide perchlorique et de celle obtenue soit d'après la méthode de Jørgensen soit d'après la méthode d'Ayres et Forrester a révélé (35) que les composés de rhodium dans les deux cas sont différents. On a

également trouvé que les composés formés dans les méthodes de Jørgensen et d'Ayres et Forrester sont les mêmes. Nous nous sommes donc proposés de faire une étude détaillée de la préparation du perchlorate de rhodium et de ses propriétés. Nous avons cherché ensuite d'autres méthodes qui pourraient donner $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Nous avons ainsi étudié la réaction entre le chlorure de rhodium et le perchlorate mercurique. Nous avons également préparé le nitrate de rhodium et étudié son comportement électrophorétique et spectrophotométrique.

Préparation du perchlorate de rhodium d'après les méthodes de Jørgensen et d'Ayres et Forrester.

Nous avons étudié l'influence de l'ébullition de la solution de Na_3RhCl_6 et de RhCl_3 dans l'acide perchlorique. Nous avons porté à l'ébullition d'une part une solution de 50 mg de $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ dans 5 ml de HClO_4 5M et d'autre part une solution de 50 mg de $\text{RhCl}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ dans 20 ml HClO_4 5 M. Chaque solution au départ, de couleur rouge, contient le rhodium sous une forme qui migre anioniquement dans HClO_4 1 N. Après 5 minutes environ d'ébullition les solutions se troublent graduellement en brun rouge. Ayres et Forrester (37) supposent que ce précipité est un chloroperchlorate de rhodium. Un chloroperchlorate doit être en effet soluble. Ce précipité se dissout après 10 minutes en prolongeant le chauffage. L'électrophorèse de cette solution révèle deux espèces cationiques de rhodium dont la plus rapide est en quantité plus importante (fig. 4). Nous n'avons pu par électrophorèse observer aucune variation appréciable ni de la quantité relative ni de la nature de ces deux complexes cationiques même si nous avons poursuivi l'ébullition sous reflux pendant 10 heures.

La figure 5 donne spectres et électrophorégramme de cette solution après différents intervalles du chauffage. Le premier spectre relevé après 1 heure et 20 minutes de chauffage contient

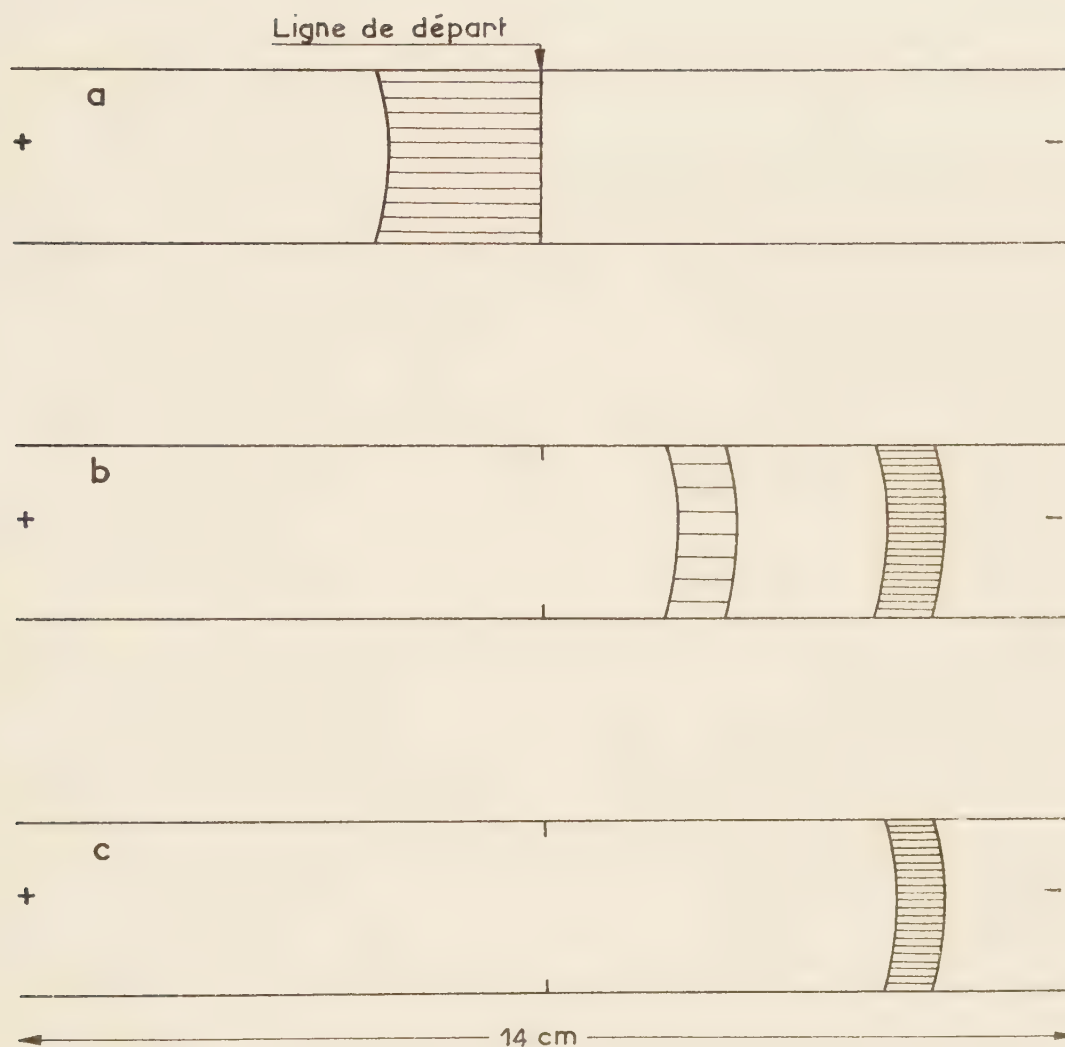


Fig. 4 - Electrophorégrammes (250 V - 45 min., Electrolyte: HClO_4 1N) de la solution du mélange du chlorure de rhodium et d' HClO_4 5M
a) Avant chauffage.
b) Après chauffage de 10 minutes.
c) De la solution dans HClO_4 1N des cristaux de perchlorate d'après la méthode d'Ayres et Forrester (37)..

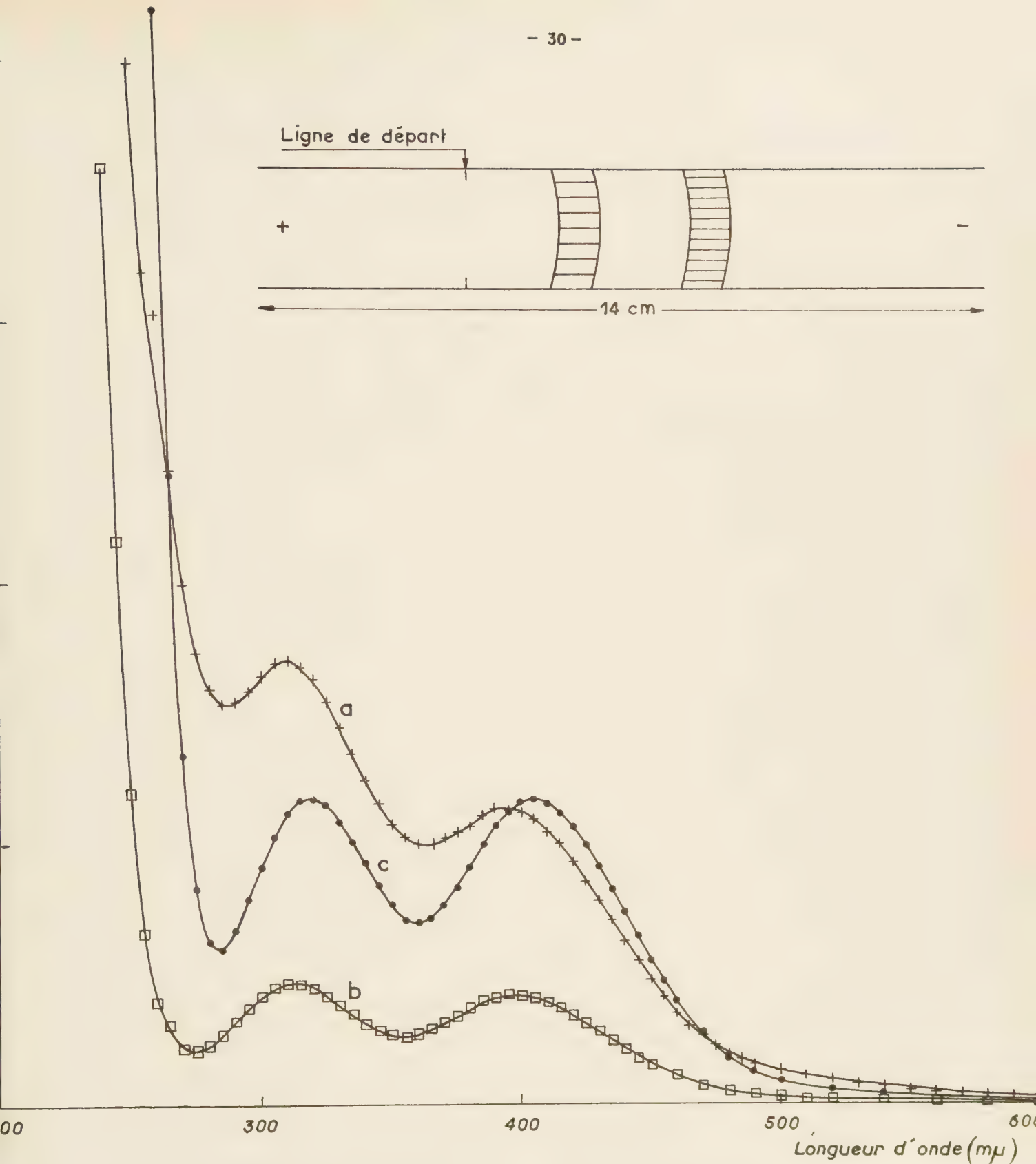


Fig. 5 - Electrophorégramme (250V-45 min., Electrolyte : HClO_4 1N, solution (a)) et courbes d'absorption de la solution du mélange de RhCl_3 et de HClO_4 5M, après chauffage sous reflux pendant :
(a) 1hr 20min. , (b) 4hr , et (c) 10hr .

déjà deux maxima l'un à 310 et l'autre à 395m μ . Après 4 heures de chauffage le spectre évolue davantage de telle sorte que la différence entre la hauteur des deux maxima diminue et ceux-ci ont une tendance à se déplacer vers les grandes longueurs d'ondes. Ainsi les maxima de spectre relevé après 10 heures de chauffage sont à 318 et 405 m μ .

La conservation sous vide, dans un dessiccateur, de ces deux solutions donne des cristaux jaunes en forme d'aiguilles. Ces cristaux après lavage avec de l'acide perchlorique concentré ont été dissous dans HClO₄ 1N. L'électrophorèse de cette solution donne alors une bande unique, cationique, dont la mobilité correspond à la bande rapide de la solution-mère, tout en restant inférieure à celle du rhodium présent dans la solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium dans HClO₄ 1N (fig. 4).

Le spectre d'absorption des solutions de cristaux dans l'acide perchlorique normal ou dans l'eau distillée sont les mêmes et sont identiques à celui de la solution qui a fourni ces cristaux.

La figure 6 montre les spectres pour différentes dilutions de la solution aqueuse de ces cristaux. Les deux maxima se produisent pour toutes les concentrations entre 30 et 1300 p.p.m. pour le rhodium. On observe de plus une forte absorption vers 210m μ . Le maximum de cette bande se déplace vers la région de fréquences élevées lorsqu'on dilue la solution. La loi de Beer est valable pour les deux maxima à 310 et à 395m μ mais non pour le maximum de fréquence élevée (Fig. 7). Pour les solutions diluées on observe un épaulement entre 240 et 260m μ . La validité de la loi de Beer pour les maxima 310 et 395m μ indique la stabilité du composé formé par ces méthodes.

Préparation du perchlorate de rhodium par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans l'acide perchlorique normal.

L'hydroxyde de rhodium électrophorétiquement pur, préparé par la méthode que nous venons de décrire, se dissout facilement dans de l'acide perchlorique normal. La solution jaune claire qui en résulte

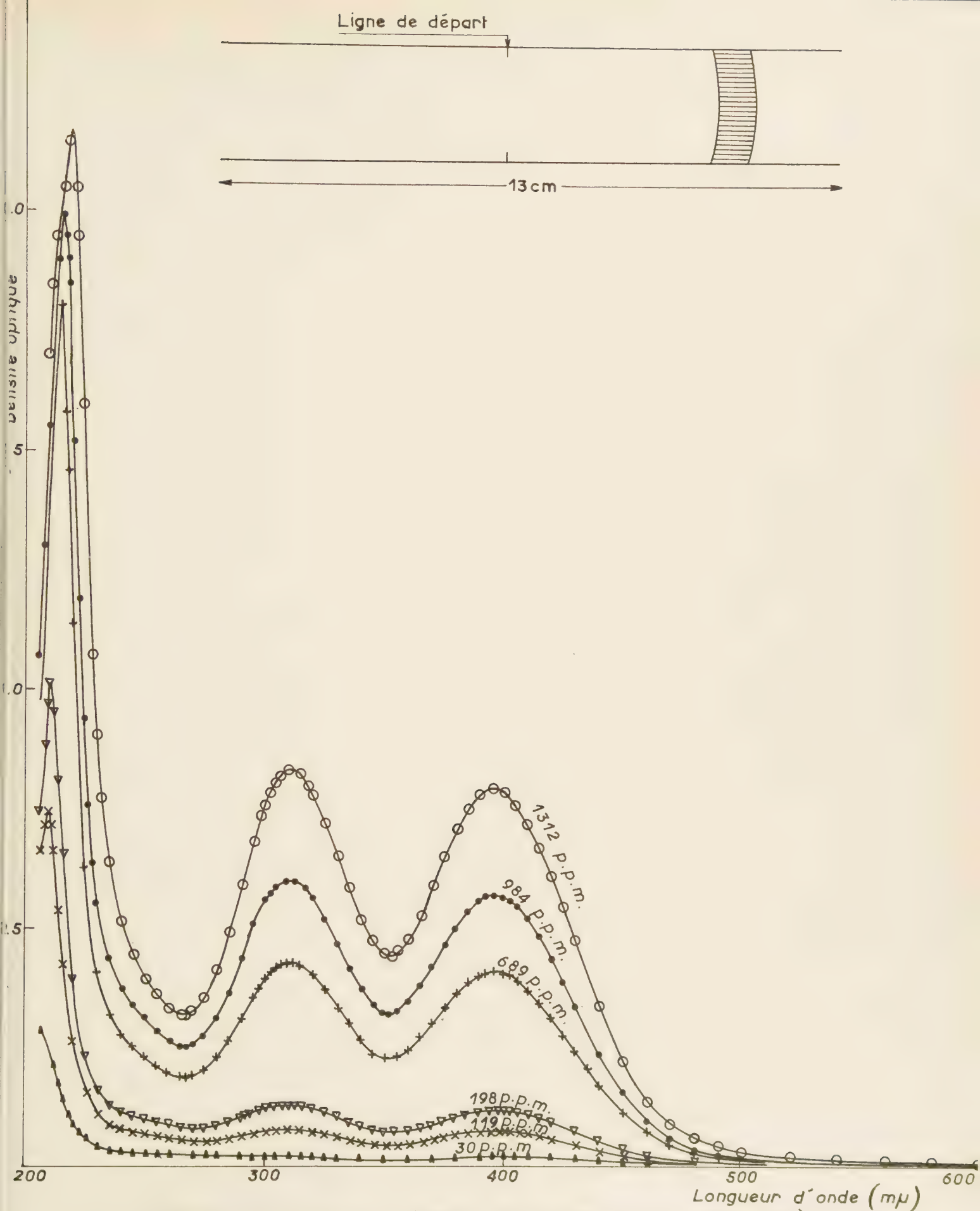


Fig.6 - Electrophorégramme (250 V-45 min. Electrolyte: HClO_4 1N), spectres d'absorption des solutions dans HClO_4 1N des cristaux obtenus d'après la méthode d'Ayres et Forrester (37)

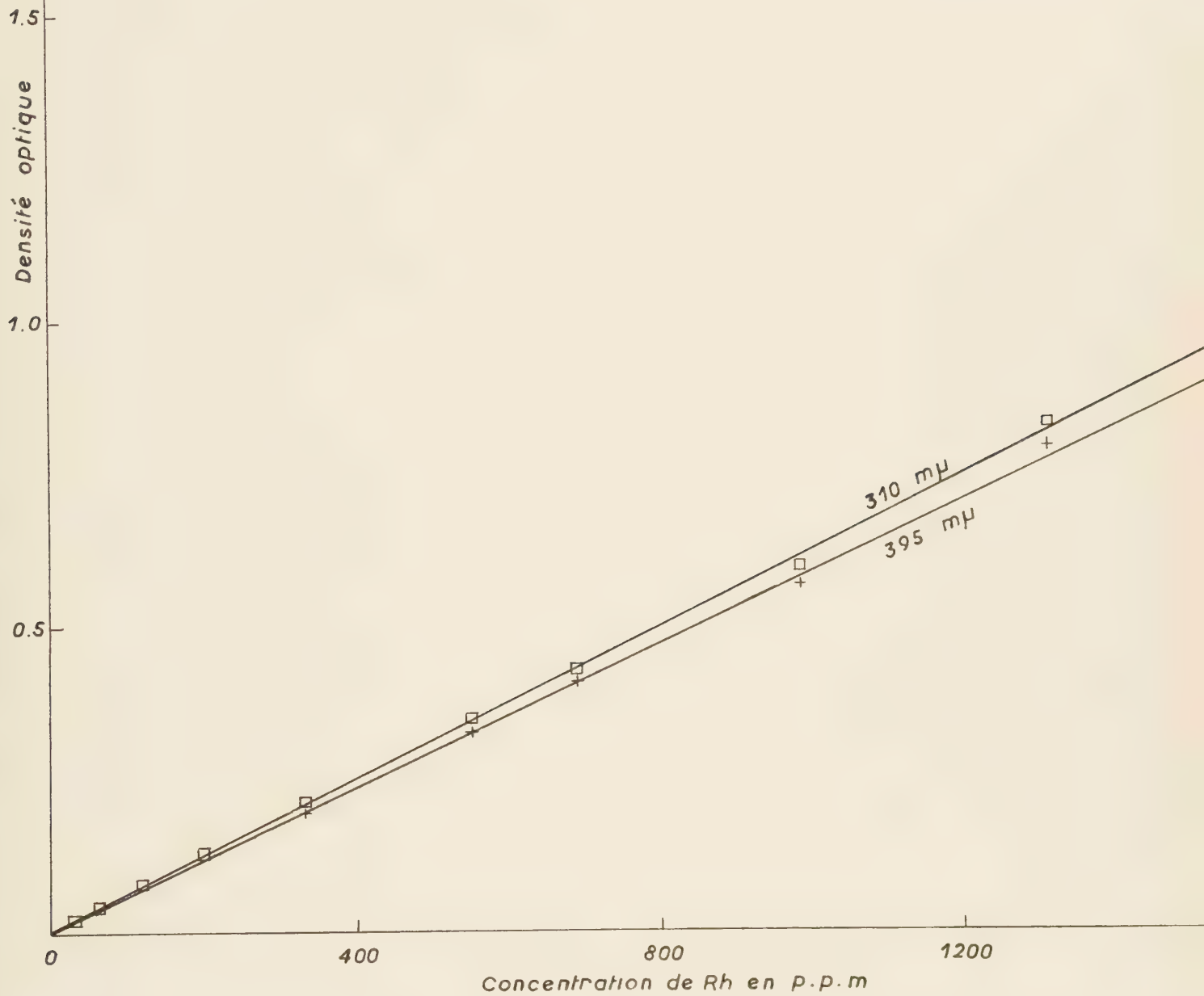


Fig. 7 - Vérification de la loi de Beer pour les solutions dans HClO_4 1N des cristaux obtenus d'après la méthode d'Ayres et Forrester (37)

donne par électrophorèse (fig. 8) une seule bande rapide et cationique de rhodium. Nous avons pu constater par comparaison des mobilités électrophorétiques de différents ions que le complexe formé dans cette solution porte trois charges positives. Il est fortement absorbé au point d'application sur un papier imprégné de résine échangeuse de cations, Dowex-50. Dans la chromatographie sur papier Whatman N°1, le rhodium de cette solution se déplace avec le front du solvant en H_2O ou en $HClO_4$ 1N.

Nous avons obtenu le perchlorate de rhodium solide par évaporation de cette solution sous vide à la température ambiante. Les cristaux séchés entre les plis d'un papier filtre se présentent sous forme d'aiguilles jaunes d'environ 3 mm de longueur. Le perchlorate solide est fortement hygroscopique et on doit le conserver par conséquent dans un dessiccateur. Il se dissout facilement dans l'eau en donnant une solution jaune claire. La solution en milieu perchlorique s'est montrée stable pendant une période de plusieurs mois. Elle donne un électrophorégramme identique à celui fourni par la solution d'origine des cristaux.

Analyse du perchlorate solide de rhodium : Le rhodium a été dosé à l'état métallique en réduisant son perchlorate par la poudre de zinc. Le précipité lavé et séché à 160° a été pesé. L'ion perchlorate a été dosé gravimétriquement par la méthode du nitron (70). Les résultats obtenus sont les suivants :

	Rh	ClO_4^-
% calc. (d'après $[Rh(H_2O)_6](ClO_4)_3$)	20,2	58,58
% tr.	19,7,19,89	58,76,58,22

La fig. 8 montre le spectre d'absorption de la solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium pur et de l'acide perchlorique normal à diverses concentrations de rhodium. Pour les concentrations supérieures à 120 p.p.m. de rhodium, l'absorption aux longueurs d'onde inférieures à 300m μ est trop grande pour être mesurée et on

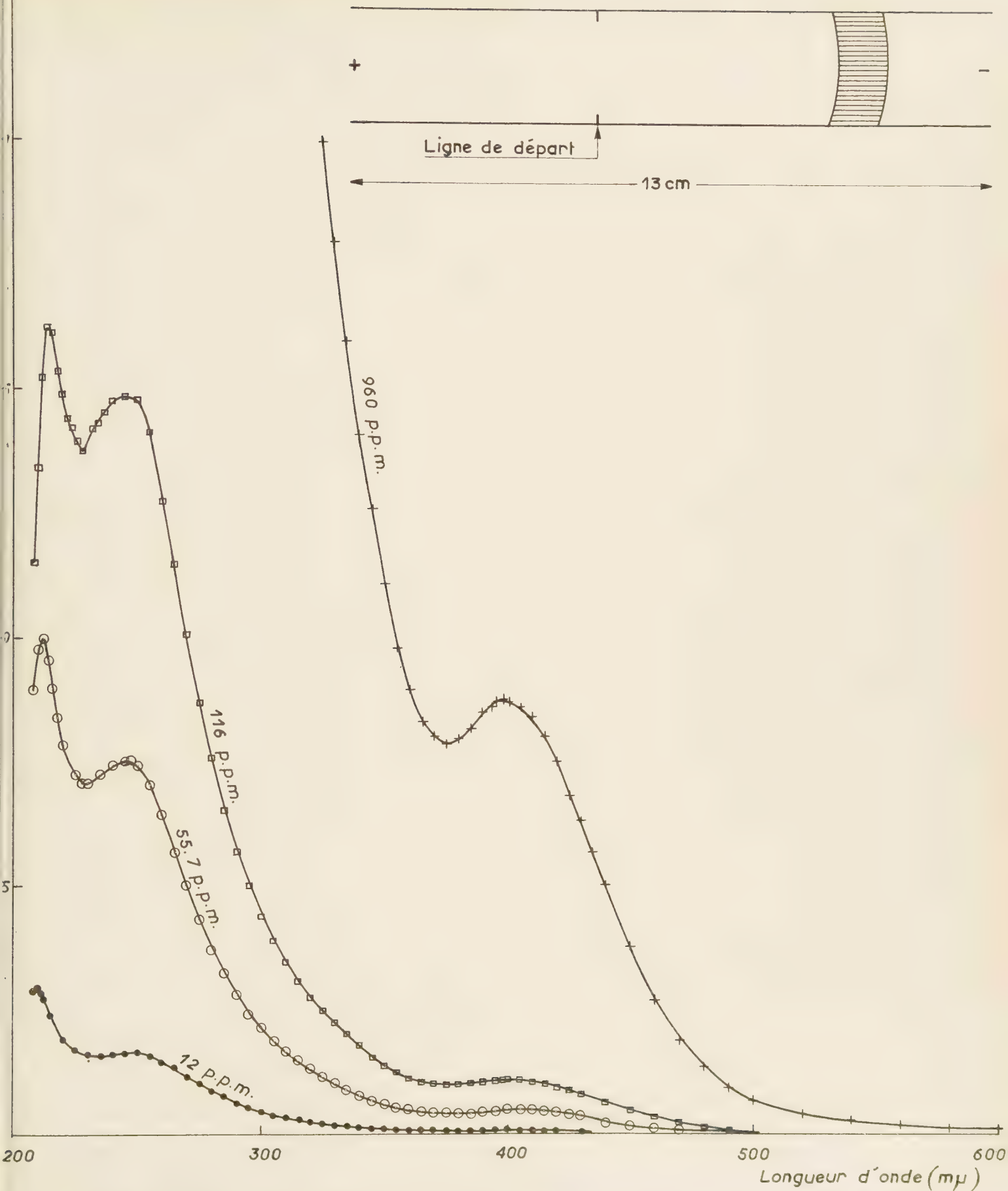


Fig. 8 - Electrophorégramme (250 V - 45 min., Electrolyte: HClO_4 1N) et spectres d'absorption de la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans HClO_4 1N.

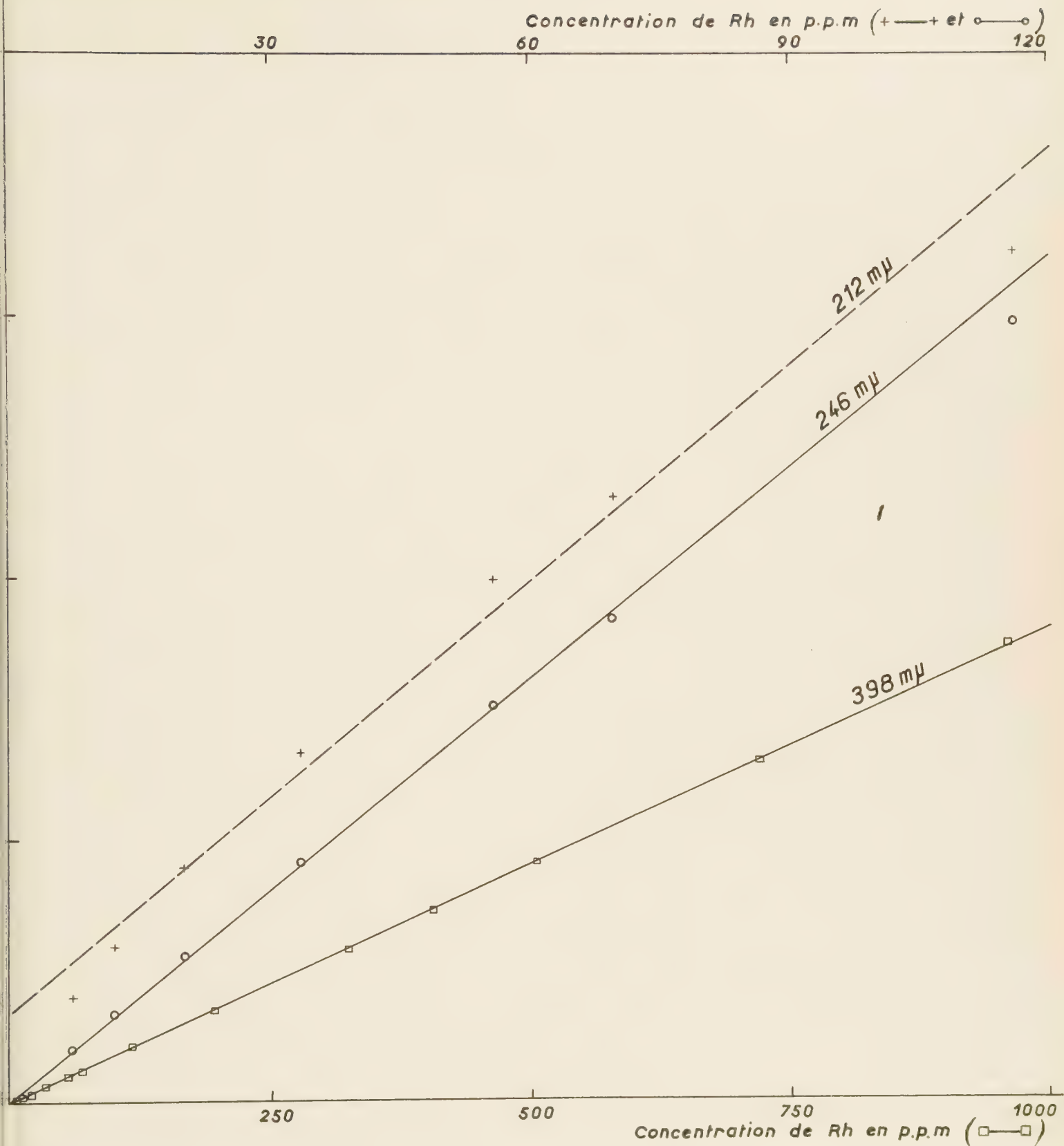


Fig. 9 - Vérification de la loi de Beer pour la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans HClO_4 1N.

enregistre seulement un maximum à 398m μ et un minimum à 375m μ . Pour les solutions plus diluées on observe en plus de cette bande deux maxima, l'un à 246 et l'autre à 214m μ . Ce dernier maximum se déplace vers la région de fréquences élevées lorsqu'on diminue la concentration de la solution. Les positions des maxima à 246 et à 398m μ sont relativement peu influencées. Les maxima se déplacent vers les grandes longueurs d'onde pour de grandes dilutions de la solution. En ce qui concerne les longueurs d'onde 246 et 398m μ la loi de Beer s'est montrée applicable pour une gamme de concentration de rhodium de 7,2 à 960 p.p.m., ce qui indique la stabilité du complexe formé par l'hydroxyde de rhodium dissous dans HClO₄ 1N. La loi de Beer n'est pas valable pour le maximum à 214m μ (Fig. 9).

La figure 10 montre l'influence exercée par le chauffage au bain-marie de la solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium dans HClO₄ 0,1N sur le spectre d'absorption du perchlorate de rhodium. Sur la courbe d'absorption (a) se développe graduellement un épaulement autour de 300m μ et le maximum de 246m μ disparaît. Ce changement est plus rapide quand on chauffe la solution sur un bec Bunsen. La courbe (d) après ébullition pendant 8 minutes révèle deux maxima nets et sa forme devient identique à celle de la courbe donnée par Jørgensen ou à celle de la figure 6. Ces résultats ainsi que la figure 10e qui montrent une diminution de la mobilité du rhodium, suggèrent que l'hydrolyse de l'espèce de rhodium présente dans la solution initiale a lieu pendant le chauffage. Il est donc évident que le spectre de la figure 6 est celui d'un hydroxyaquocomplexe mais non de l'hexaquocomplexe $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Nous montrons sur la fig. 11 les électrophorégrammes de la solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium dans HClO₄ 1N chauffée avec NaCl. Après chauffage au bain-marie pendant une heure l'unique bande de la solution initiale est remplacée par trois bandes cationiques et une neutre. Un chauffage de plus de 100 heures donne

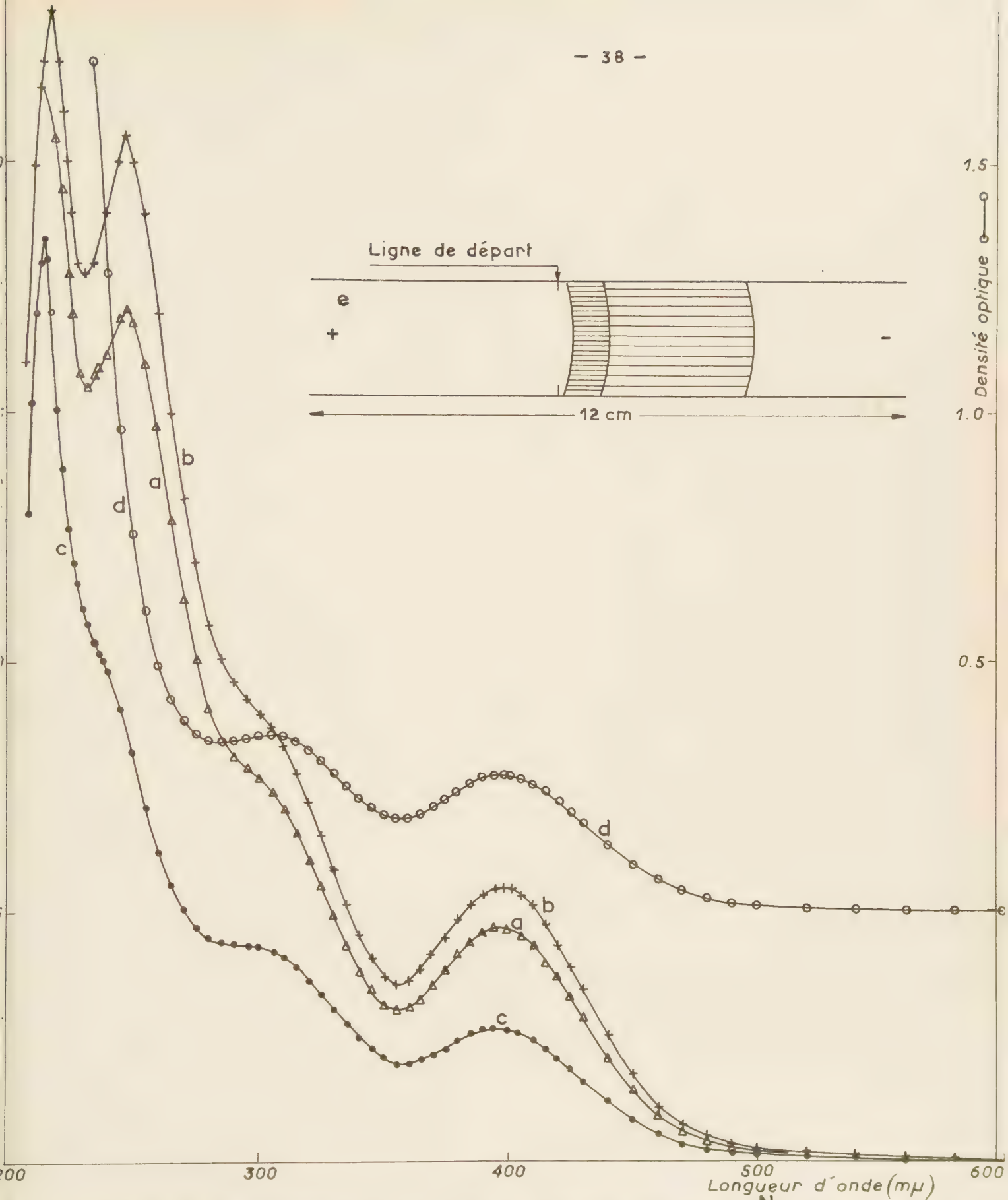


Fig.10-Electrophorégramme (250V - 45 min, Electrolyte: $\text{HClO}_4 \frac{N}{10}$, solution (d)) et courbes d'absorption de la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans $\text{HClO}_4 \frac{N}{10}$.

(a) Vieillie pendant 1hr. - (b) Vieillie pendant 24hr - (c) Vieillie pendant 48hr.
 (d) Solution (c) chauffée sur bec Bunsen pendant 8 min.

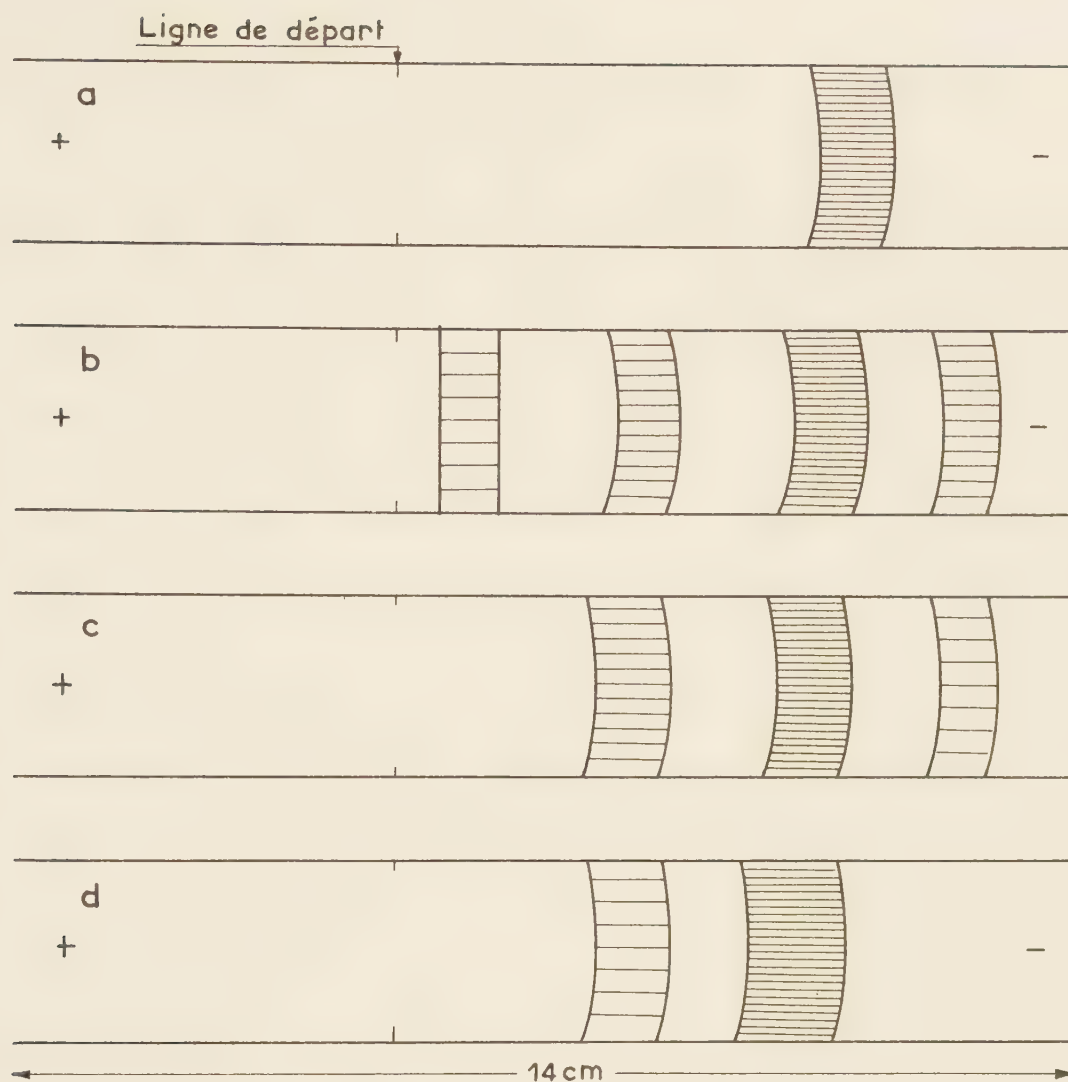


Fig. 11- Electrophorégrammes (250 V-45 min. Electrolyte : HClO_4 1 N)

- (a) La solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans HClO_4 1N.
- (b) La solution (a) chauffée au bain-marie pendant 1 heure avec NaCl.
- (c) La solution (b) après chauffage de 100 heures au bain-marie.
- (d) La solution (c) chauffée sous reflux pendant 5 heures.

trois bandes cationiques. Le chauffage sous reflux pendant 5 heures détruit complètement la bande rapide due à $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et ne laisse que deux bandes de rhodium dont les mobilités correspondent à celles des espèces de rhodium dans les solutions obtenues d'après la méthode de Jørgensen ou d'Ayres et Forrester. La fig. 12 représente les spectres (1) de la solution fraîche de l'hydroxyde de rhodium dans HClO_4 1N, (2) de la solution (1) chauffée pendant une heure au bain-marie, (3) de la solution (2) chauffée pendant 107 heures et (4) de la solution (3) après l'ébullition de 5 heures. Les variations dans les formes des courbes montrent bien que les deux bandes d'absorption à 305 et à 396 m μ sont données par un aquochlorocomplexe ou hydroxy-aquocomplexe de rhodium, qui aurait été formé pendant le chauffage. En considérant les proportions relatives des différents constituants dans la solution révélée par la figure 11 on voit que c'est le spectre du monochloropentaquo- ou du monohydroxypentaquo-complexe de rhodium qui est en quantité dominante.

La figure 13 montre les électrophorégrammes (1) du complexe de rhodium préparé en chauffant la solution de chlorure de rhodium ou de rhodium-hexachlorure de sodium avec HClO_4 5M, et (2) de la solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium pur dans HClO_4 1N, tous deux réalisés sur la même bande de papier avec HClO_4 1N comme électrolyte. La mobilité du composé formé par la méthode (1) est inférieure à celle du complexe formé par la méthode (2). Cette observation ainsi que les précédentes nous amènent à conclure qu'au cours du processus (1) un chloroaquo- et (ou) un hydroxyaquo-complexe sont formés tandis que la solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium pur dans HClO_4 1N ne donne que l'espèce la plus rapide à savoir l'hexaquocomplexe.

La coloration du précipité obtenu par chauffage de Na_3RhCl_6 ou de RhCl_3 dans l'acide perchlorique est brun rougeâtre, coloration qui est également celle de la solution obtenue à partir de l'hydroxyde chauffé et (ou) abandonné pendant un temps très long. Cet hydroxyde, comme nous l'avons vu, est macromoléculaire, formé de

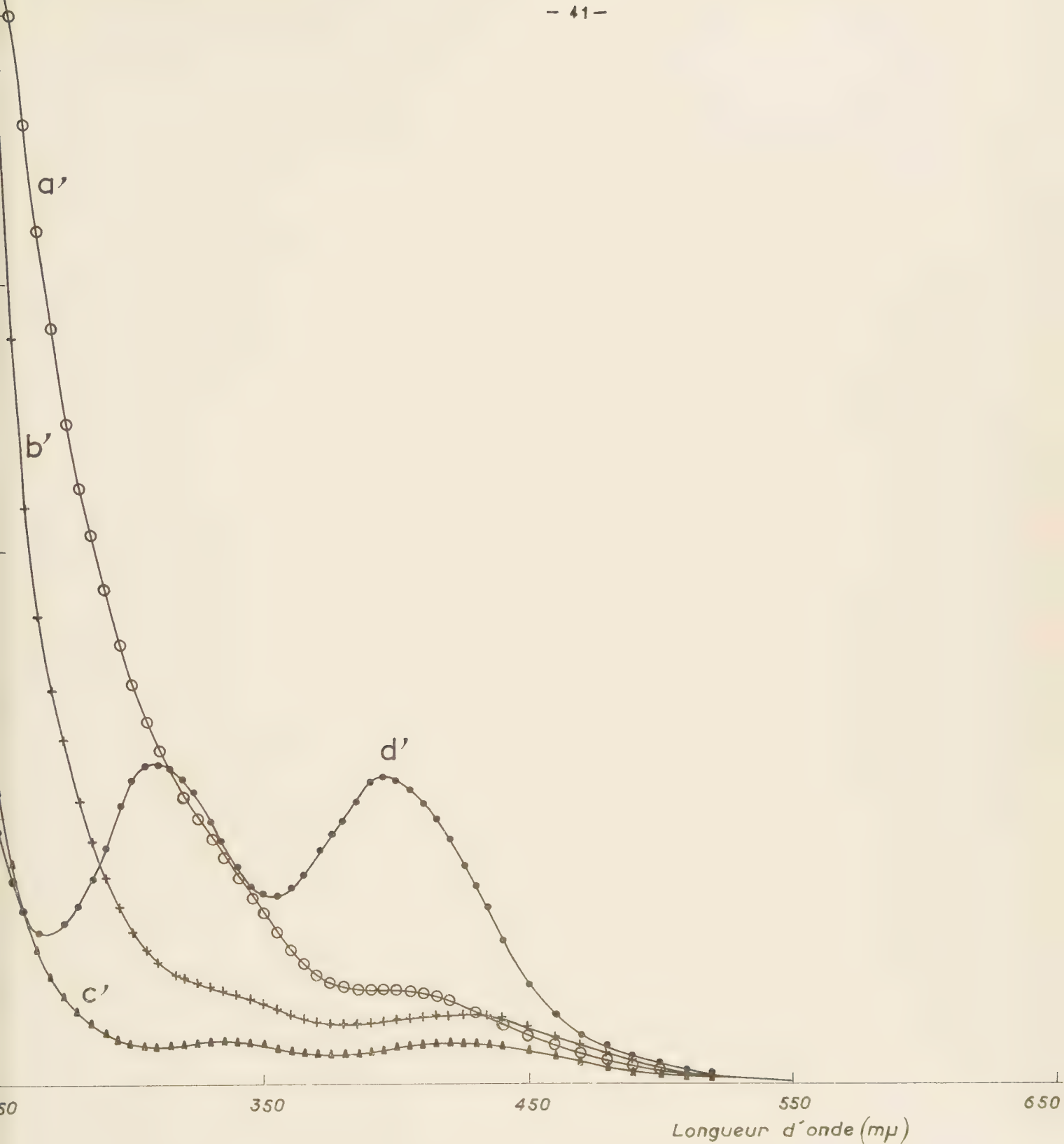


Fig. 12 - Courbes d'absorption de

(a') La solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans HClO_4 1N.

(b') La solution (a') chauffée au bain-marie pendant 1 heure avec NaCl.

(c') La solution (b') après chauffage de 107 heures au bain-marie.

(d') La solution (c') chauffée sous reflux pendant 5 heures.

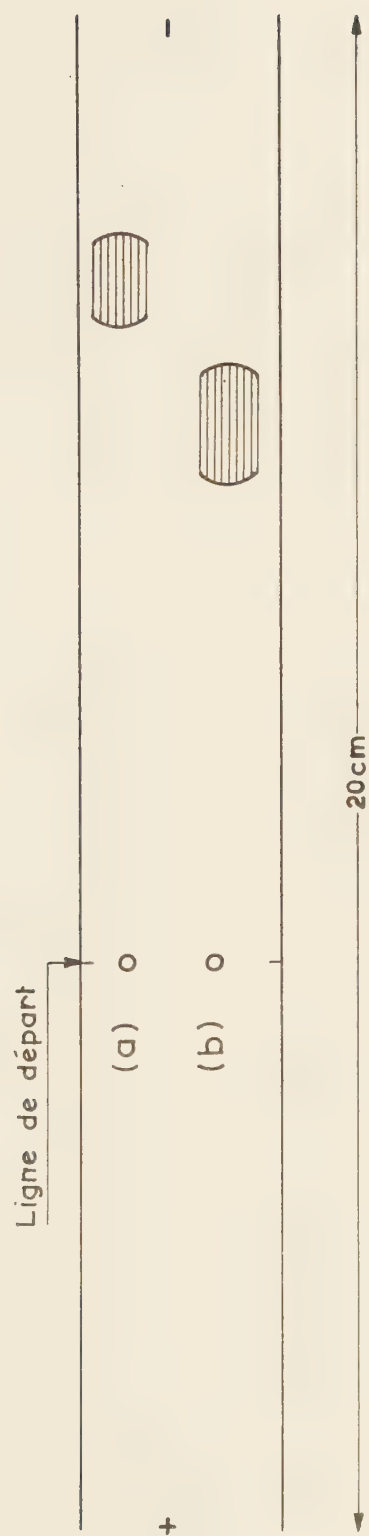


Fig. 13 – Electrophorégramme (250 V -75 min., Electrolyte: HClO_4 1N) de :

- (a) La solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans HClO_4 1N.
- (b) La solution dans HClO_4 1N des cristaux obtenus d'après la méthode d'Ayres et Forrester (37).

$\text{Rh}(\text{OH})_3$ et aussi peut-être de $\text{RhCl}(\text{OH})_2$ et de RhCl_2OH . Du fait que l'acide perchlorique entraîne la destruction du réseau de l'hydroxyde de rhodium on peut supposer que cette destruction soit partielle et donne des ions formés par deux ou plusieurs atomes de rhodium et qu'un ou deux hydroxy groupes soient encore liés au rhodium en donnant des espèces ioniques moins rapides. Les électrophorégrammes et les résultats d'études spectrophotométriques confirment aussi cette conclusion. Comme nous le verrons plus loin dans le cas du sulfate de rhodium, la présence d'un ion négatif dans le champ électrostatique du $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ détruit la symétrie de ce dernier. Par conséquent, on peut alors s'attendre à l'existence de deux bandes d'absorption dans le visible et le proche ultraviolet. C'est ce que nous observons dans le cas de la solution du perchlorate de rhodium préparé en chauffant un chlorosel de rhodium avec de l'acide perchlorique. Ce spectre est identique à celui obtenu par chauffage de la solution de perchlorate de rhodium résultant de la dissolution de l'hydroxyde dans HClO_4 1N.

De plus on obtient aisément le spectre avec les deux maxima à 305 et à 396m μ si une solution préparée à partir de l'hydroxyde de rhodium est chauffée dans les conditions qui favorisent l'hydrolyse par exemple en HClO_4 N/10.

Préparation du perchlorate de rhodium par action du perchlorate mercurique sur le chlorure de rhodium (III).

Le mercure a une grande affinité pour les chlorogroupes et cette propriété a déjà été utilisée pour la préparation du perchlorate de palladium par réaction entre un chlorosel de palladium et le perchlorate mercurique (71). Nous avons pensé, par analogie que la réaction entre le chlorure de rhodium et le perchlorate mercurique pourrait donner du perchlorate de rhodium.*

* Nous remercions tout particulièrement Monsieur Jørgensen qui a bien voulu nous suggérer cette méthode pour l'obtention de l'ion hexaquo de rhodium.

Nous avons obtenu le perchlorate de mercure sous forme d'un solide blanc par réaction de l'acide perchlorique sur l'oxyde jaune de mercure. Nous en avons vérifié la pureté par électrophorèse dans l'acide perchlorique normal. Cette solution donne une bande rapide et cationique de mercure (fig.14) en milieu perchlorique. Lorsqu'on fait réagir la solution du perchlorate de mercure avec du chlorure de rhodium dans HClO_4 1N, il en résulte une solution jaune claire après environ 15 minutes de chauffage au bain-marie. La figure 15 montre l'électrophorégramme de cette solution. On obtient une seule bande rapide et cationique. La mobilité de la forme du rhodium obtenue par cette méthode est identique à celle de la forme provenant de la solution à partir de l'hydroxyde de rhodium pur dans HClO_4 1N. Outre la bande de rhodium on trouve sur l'électrophorégramme deux bandes de mercure, l'une à la même place que celle du perchlorate de mercure et l'autre au point d'application de la solution constituant le mélange. Nous pensons que cette dernière bande est due à la formation du $[\text{HgCl}_2]^0$ par réaction entre le chlorure de rhodium et le perchlorate de mercure.

La figure 15 montre le spectre d'absorption de la solution de perchlorate de rhodium obtenu par cette méthode. Il est identique au spectre obtenu avec l'hydroxyde de rhodium dissous dans HClO_4 1N. Le spectre ainsi que la mobilité électrophorétique de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sont parfaitement reproductibles, même pour une solution abandonnée pendant 6 mois à la température ambiante. Par contre la mobilité ainsi que le spectre changent d'une façon appréciable après chauffage. La figure 16 montre l'influence exercée par le chauffage (bain-marie pendant - 37 heures) sur le spectre et la mobilité de l'espèce de rhodium dans cette préparation. La diminution de la mobilité serait due à l'hydrolyse provoquée par le chauffage qui s'accompagne comme nous l'avons mentionné plus haut d'un remplacement d'une molécule d'eau par OH^- à cause de la perte d'un proton. Cette effet

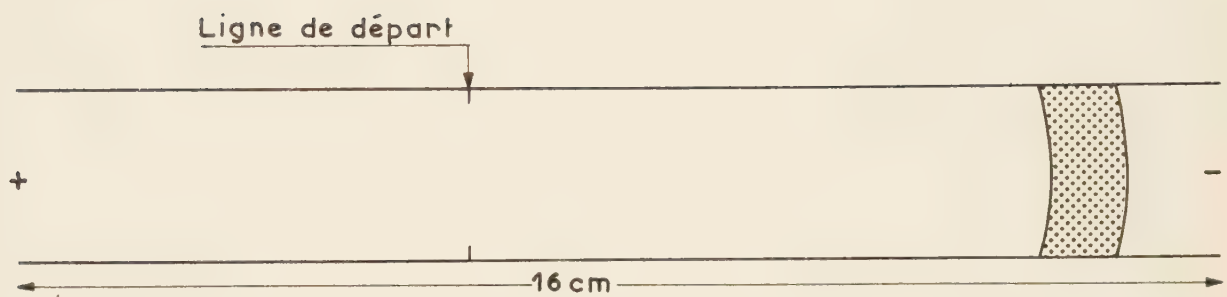


Fig.14- Electrophorégramme (250V-45 min , électrolyte : HClO_4 1N)
de la solution de perchlorate mercurique dans HClO_4 1N .

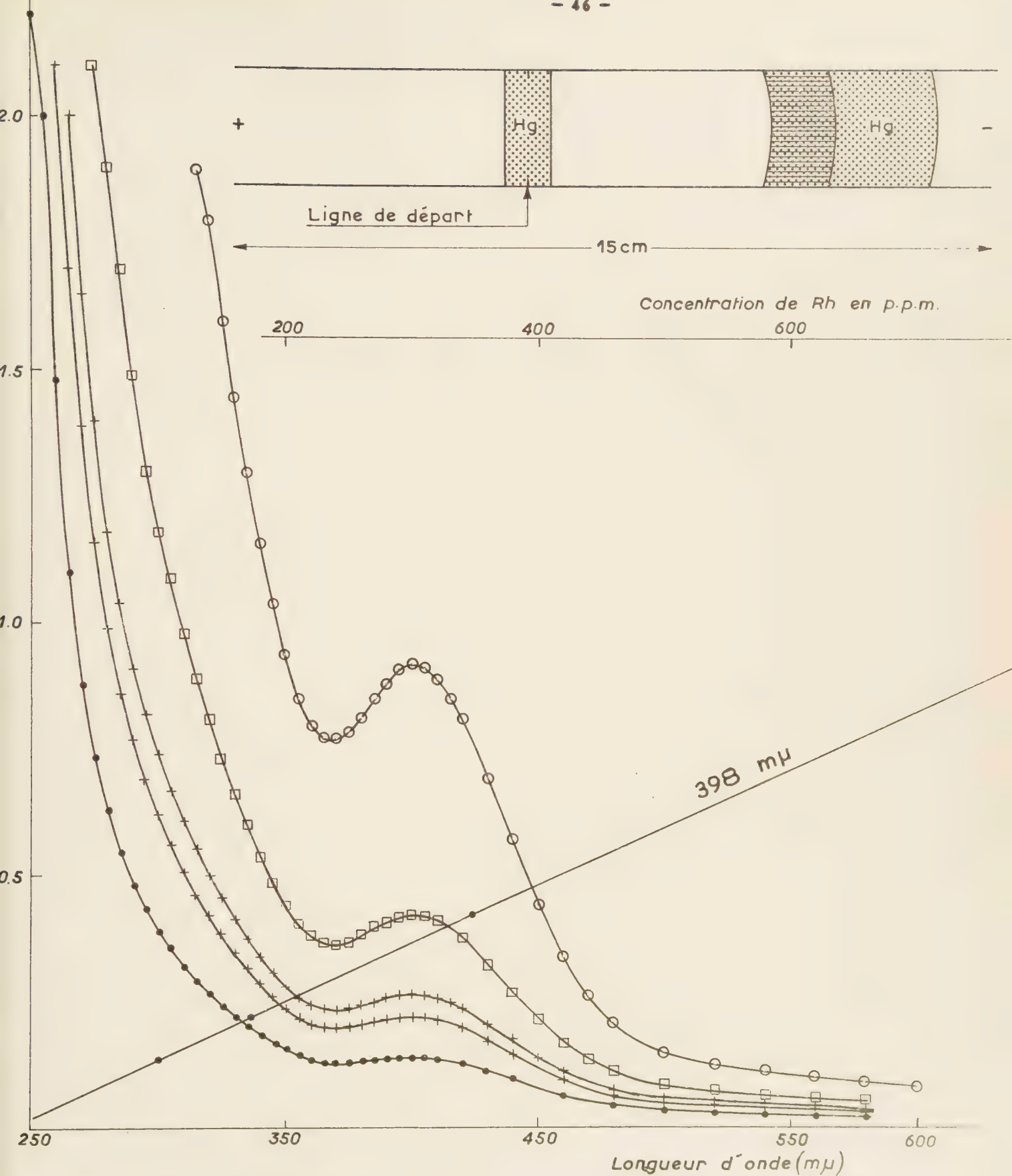


Fig.15 Electrophorégramme (250V-45 min., Electrolyte: HClO_4 1N), spectres d'absorption et vérification de la loi de Beer pour la solution dans HClO_4 1N du perchlorate de rhodium obtenu par action du perchlorate mercurique sur le chlorure de rhodium.

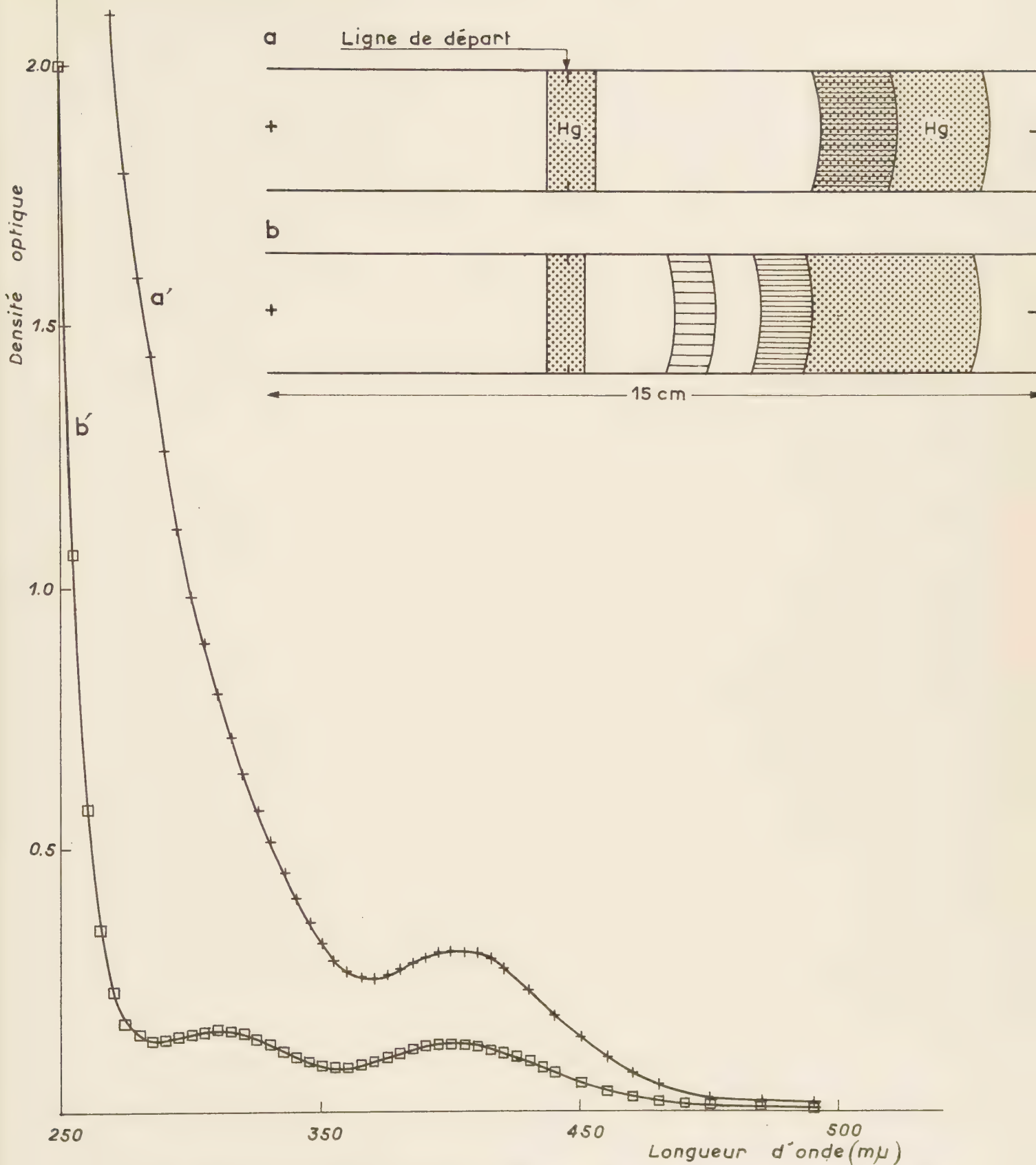


Fig.16-Electrophorégrammes (250V - 45 min , Electrolyte: HClO_4 1N)
et spectres d'absorption du perchlorate de rhodium obtenu
par action du perchlorate mercurique sur le chlorure de rhodium
Avant chauffage (a , a')
Après 37 heures de chauffage au bain-marie (b , b')

diminue la charge totale du complexe de rhodium. L'apparition de l'autre bande, à 303 m μ après chauffage confirme aussi comme nous l'avons vu l'hydrolyse de l'ion hexaquo de rhodium.

Malheureusement la séparation de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et de Hg^{2+} est difficile à effectuer. Tous nos efforts pour isoler $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ exempt de mercure ont échoué.

Complexe hexaquo de rhodium en milieu nitrique.

Nous n'avons pu trouver dans la littérature aucune méthode satisfaisante qui puisse donner un nitrate de rhodium à l'état pur (72). Wollaston (73) a montré que la solution d'hémihydroxyde de rhodium dans l'acide nitrique est incristallisable. L'hydroxyde de rhodium, non exempt de l'alcali, a donné une solution jaune dans l'acide nitrique. Berzélius (74) a concentré cette solution jusqu'à consistance sirupeuse mais n'a trouvé aucun indice de cristallisation. Leidié (75) pense avoir obtenu un nouveau composé de rhodium, un chloronitrate, auquel il assigne la formule $[\text{Rh}_2\text{Cl}_3, 3\text{NH}_4\text{Cl}, \text{NH}_4\text{ONO}]_3$

Au cours de ses études sur le comportement électrophorétique de la solution de l'hydroxyde de rhodium (à partir du chlorure) dans divers acides, Lederer (32) a démontré que le rhodium dans l'acide nitrique se présente essentiellement sous forme d'un complexe bivalent et cationique ; $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ y existe également mais en plus faible quantité. Le fait que nous ayons pu obtenir une solution composée uniquement de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ lors de la dissolution d'hydroxyde de rhodium électrophorétiquement pur dans HClO_4 1N, nous a incité à essayer de préparer le nitrate de rhodium par dissolution de cet hydroxyde dans l'acide nitrique et à en étudier éventuellement les propriétés.

Préparation du nitrate de rhodium (III)

La solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium électrophorétiquement pur dans l'acide nitrique normal est jaune claire et ne donne qu'une seule bande rapide et cationique de rhodium (Fig. 18).

La mobilité électrophorétique du rhodium est alors identique à celle que l'on obtient en milieu perchlorique, ce qui indique l'analogie des produits formés dans les deux méthodes de formation de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ à partir de l'hydroxyde de rhodium.

Cette solution est stable à la température ambiante même après un vieillissement de plusieurs semaines. Par contre, les solutions étendues en acide nitrique s'hydrolysent et l'électrophorèse révèle alors des espèces moins rapides. Un chauffage au bain-marie n'influence pas la composition de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ dans un excès de HNO_3 1N. Pour les concentrations entre 0,1 N et 2N d'acide nitrique, l'ion hexaquo de rhodium se déplace comme une seule bande cationique et rapide. Il est fortement absorbé au point d'application sur un papier imprégné de résine échangeuse de cations, Dowex-50.

La fig. 17(a,b) montre le spectre d'absorption obtenu par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans HNO_3 1N. Nous n'avons pas pu étudier de façon précise le spectre d'absorption de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ sous forme de nitrate pour les longueurs d'onde inférieures à 350mμ en raison de la forte absorption de NO_3^- dans le proche ultraviolet. Nous présentons dans la figure 17c le spectre d'absorption de l'acide nitrique dilué. La comparaison des deux permet de conclure que seul le maximum à 400mμ est caractéristique de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ dans ce milieu.

Tous nos efforts pour obtenir des cristaux de nitrate de rhodium ont échoué. L'évaporation, même lente ou sous vide, de la solution de l'hydroxyde de rhodium donne toujours une masse jaune, amorphe, hygroscopique, très soluble dans l'eau et peu soluble dans les alcools. La solution jaune du nitrate de rhodium dans l'acide nitrique 1N se comporte en électrophorèse et en spectrophotométrie comme la solution-mère (solution d'où on a recueilli la masse jaune).

Réaction entre le nitrate de rhodium et le nitrate de sodium.

En mélangeant une solution de nitrate de sodium et une solution de nitrate de rhodium, Berzélius (1) a obtenu des cristaux rouge foncé qui seraient selon lui du nitrate double.

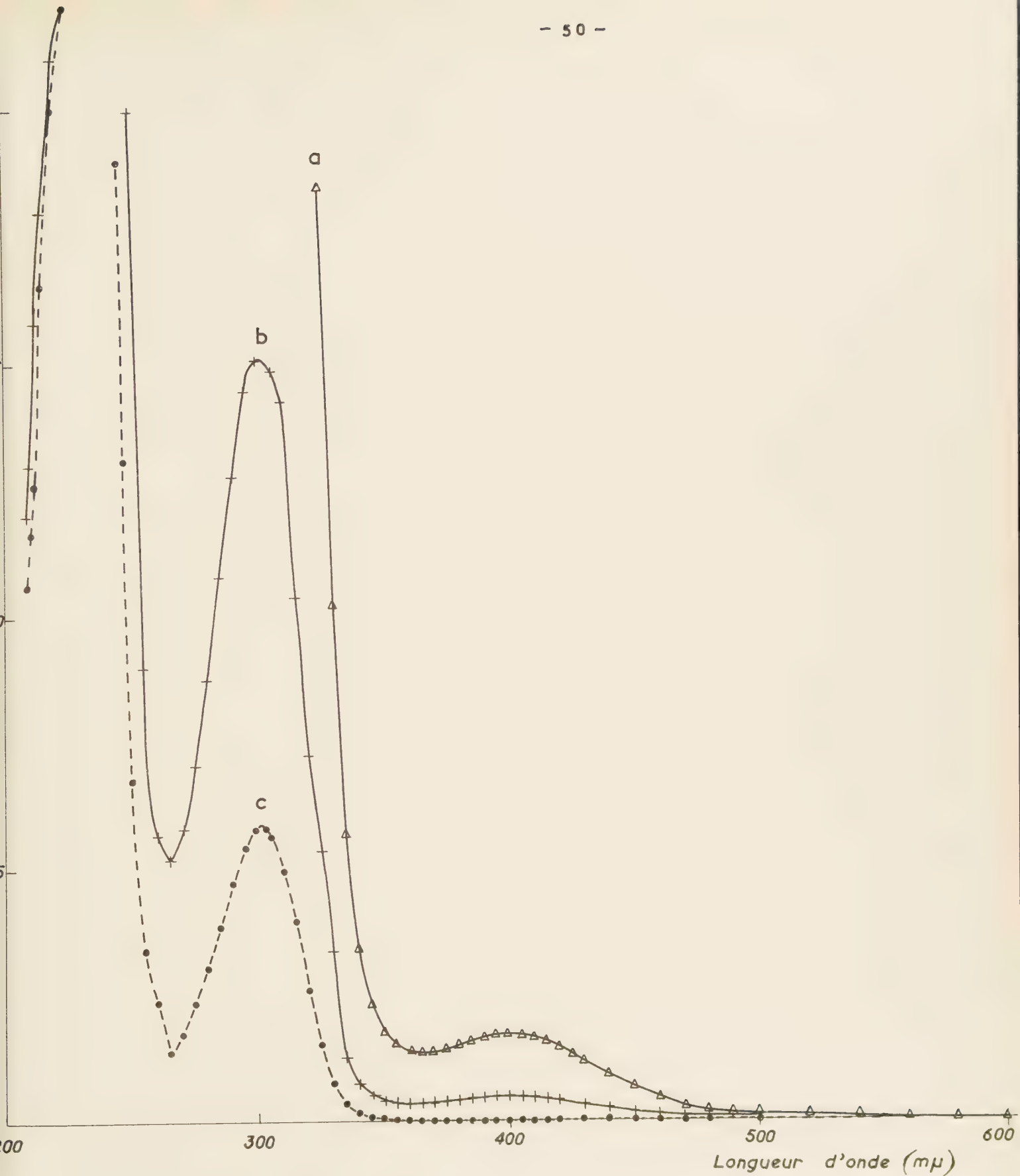


Fig.17_Courbes d'absorption de la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans HNO_3 1N ((a) plus concentré que (b)).
(C) Courbe d'absorption de l'acide nitrique 0,25 N.

Nous avons étudié les mobilités électrophorétiques de la solution du nitrate de rhodium dans l'acide nitrique normal en utilisant différents mélanges en proportions variables de NaNO_3 et HNO_3 de façon que la concentration globale en NO_3^- soit égal à 1N et nous avons observé que le rhodium se déplace toujours comme un cation rapide. Par contre dans NaNO_3 1N seul, utilisé comme l'électrolyte, le rhodium reste au point d'application (fig.18). La chromatographie donne des résultats identiques pour les solvants de concentration en acide supérieur à 0,1N où le rhodium se déplace rapidement sur le chromatogramme en donnant la valeur de $R_f = 0,91$. Avec un solvant HNO_3 0,1N + NaNO_3 0,9N, nous avons observé outre cette bande principale une bande peu intense au point d'application. Quand on utilise NaNO_3 1N (sans HNO_3) pour développement du chromatogramme tout le rhodium reste également immobile.

Nous avons chauffé au bain-marie une solution aqueuse du mélange de nitrate de sodium et de nitrate de rhodium et nous avons examiné par électrophorèse la composition de la solution après différentes périodes de chauffage. Le nitrate de rhodium semble transformé complètement en complexe neutre au bout d'une demi-heure. Une partie aliquote de cette solution passe sans être absorbée sur une colonne de résine échangeuse d'anions, Dowex-2. La figure 19 représente la courbe d'absorption de la solution aqueuse de ce complexe. Le maximum à 400 m μ caractéristique de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en milieu acide nitrique disparaît après chauffage et on observe aucun maximum entre 350 et 600 m μ .

Discussion

Nous nous trouvons en présence de trois faits :

1°) Le complexe de rhodium de la solution jaune brun obtenue par la méthode de Jørgensen ou d'Ayres et Forrester migre moins rapidement (en électrophorèse) que le complexe formé par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans HClO_4 ou HNO_3 1N, ou par action du perchlorate de mercure sur le chlorure de rhodium;

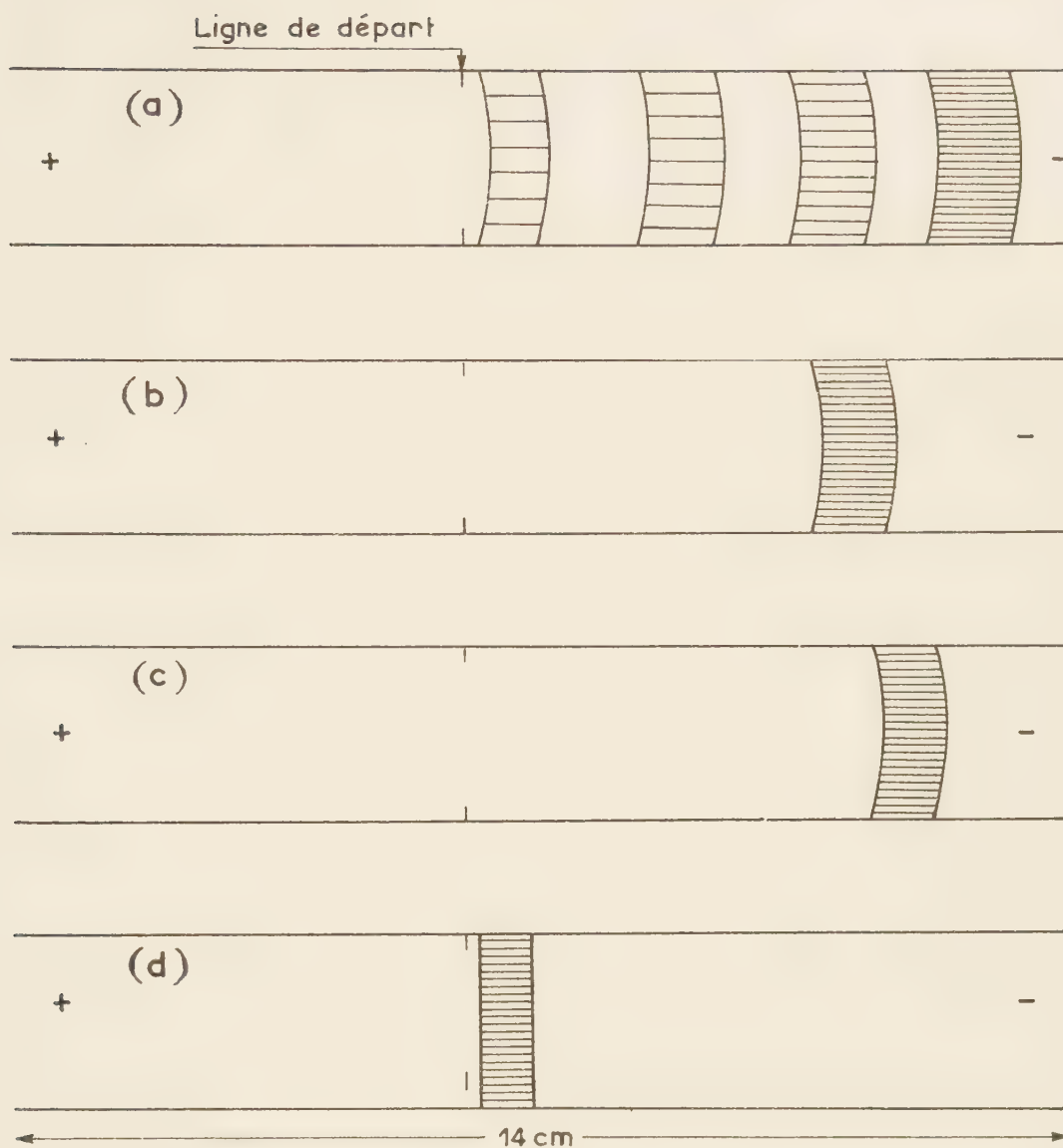


Fig. 18 - Electrophorégrammes (250 V-45 min.) de

- (a) La solution obtenue par dissolution dans HNO_3 1N de l'hydroxyde de rhodium précipité d'un chlorosel, (électrolyte: HNO_3 1N).
- (b) La solution obtenue par dissolution dans HNO_3 1N de l'hydroxyde de rhodium pur, (électrolyte: HNO_3 1N
 HNO_3 0,9N + NaNO_3 0,1N HNO_3 0,7N + NaNO_3 0,3N
 HNO_3 0,5N + NaNO_3 0,5N HNO_3 0,3N + NaNO_3 0,7N
ou HNO_3 0,1N + NaNO_3 0,9).
- (c) La solution dans HNO_3 1N de masse du nitrate de rhodium, (Electrolyte: HNO_3 1N).
- (d) La solution (b), (électrolyte: NaNO_3 1N).



Fig. 19 - Courbe d'absorption de la solution du mélange de la solution de nitrate de sodium et de nitrate de rhodium chauffée pendant 0,5 heure .

2°) Le spectre de la solution obtenue d'après la méthode de Jørgensen ou d'Ayres et Forrester contient deux maxima pas très éloignés tandis que le spectre de la solution obtenue en partant de l'hydroxyde de rhodium ou par la méthode du perchlorate de mercure ne présente qu'une bande d'absorption dans cette région ;

3°) Enfin, le chauffage de la solution aqueuse du composé obtenu par les dernières méthodes, seule ou contenant NaCl, donne le spectre caractéristique du composé formé par la méthode de Jørgensen ou d'Ayres et Forrester.

Tous ces faits révèlent qu'il se forme un chloropentaquo- et (ou) un hydroxypentaquo-complexe de rhodium pendant le chauffage d'un chlorosel de rhodium avec HClO_4 , tandis qu'un hexaquocomplexe de rhodium est produit lors de la dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans HClO_4 1N ou HNO_3 1N ou encore par action du perchlorate mercurique sur du chlorure de rhodium.

IV - SULFATES DE RHODIUM (III)

=====

Le rhodium (III) donne selon Krauss et Umbach (76) deux sulfates l'un jaune et l'autre rouge.

Le sulfate jaune correspond à la formule $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ et on le prépare (1,72) par simple dissolution de l'hydroxyde de rhodium (III) dans l'acide sulfurique étendu. C'est un corps complètement ionisé en solution aqueuse (Gavis et Sienko (77)) ainsi que le prouvent les mesures conductimétriques et la précipitation totale et instantanée de tout le rhodium par KOH.

On ne connaît pas encore de méthodes définies de préparation du sulfate rouge et toutes les techniques proposées procèdent par chauffage du sulfate jaune, soit à l'état solide, soit en solution aqueuse. On lui a attribué (1) la formule $\text{Rh}^{\text{III}}[\text{Rh}(\text{SO}_4)_3] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ou $6 \text{H}_2\text{O}$. Un vieillissement pendant 12 heures de la solution aqueuse de la forme rouge se traduit (72) par un accroissement de la conductivité de la solution et les résultats obtenus correspondent à la formule indiquée. Par contre, l'absence de précipitation par l'hydroxyde de baryum ou de potassium même du rhodium non complexé par l'ion SO_4^{2-} reste inexplicée. Seul Jørgensen (36) a étudié les spectres des sulfates de rhodium. Pour une solution obtenue par ébullition du rhodium métallique dans un mélange de HNO_3 et de H_2SO_4 il rapporte un maximum à 401 m μ et un épaulement à $\sim$ 320 m μ sans que la nature du soluté soit définie.

En électrophorèse, le seul travail que l'on puisse citer est celui de Lederer (32) qui a observé que, sur papier et avec un électrolyte formé par un mélange de Na_2SO_4 (5 %) et H_2SO_4 0, 1N, la majeure partie de rhodium de la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde dans l'acide sulfurique dilué se comporte comme anion. La bande électrophorétique ainsi que la solution initiale étaient jaunes.

Nous présentons ci-dessous nos propres résultats électrophorétiques et spectrophotométriques sur les sulfates de rhodium.

Partie expérimentales.

Réaction entre l'hydroxyde de rhodium (III) et l'acide sulfurique étendu.

Nous avons dissous l'hydroxyde de rhodium, $\text{Rh}(\text{OH})_3$, fraîchement préparé et électrophorétiquement pur, dans l'acide sulfurique (a) 0,5 N et (b) 1 N. Nous avons obtenu dans les deux cas une solution jaune. L'électrophorèse de ces deux solutions a été réalisée en se servant dans chaque cas d'acide sulfurique 0,5 N et 1 N comme électrolyte. La solution (a) s'est toujours séparée en deux espèces de cations de rhodium (fig. 20 page suivante), que l'électrolyte soit H_2SO_4 0,5 N ou 1 N. Dans l'électrophorèse de la solution (b), en milieu H_2SO_4 0,5 N ou 1 N, on n'obtient qu'une seule espèce cationique rapide (fig. 20 c, d). Les mobilités de la bande de la solution (b) et de la bande rapide de la solution (a) sont identiques pour un électrolyte donné. La figure 20 e représente l'électrophorégramme de la solution (b) en milieu H_2SO_4 0,1 N + Na_2SO_4 5 %.

Le déplacement du rhodium en milieu sulfurique confirme l'observation de Krauss et Umbach (76), selon laquelle le composé jaune serait la forme ionique du sulfate et correspondrait au type hexaquo. La présence d'une deuxième espèce lente dans la solution obtenue par dissolution de $\text{Rh}(\text{OH})_3$ dans H_2SO_4 0,5 N est probablement due à la formation d'un sulfate d'hydroxyaquorhodium. On a déjà observé la formation des ions des types $[\text{Rh}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ et $[\text{Rh}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ lorsqu'on dissout de l'hydroxyde dans des acides dilués (28, 36, 37). Nous discuterons plus loin du comportement anionique du sulfate jaune dans une solution contenant du sulfate de sodium et de l'acide sulfurique.

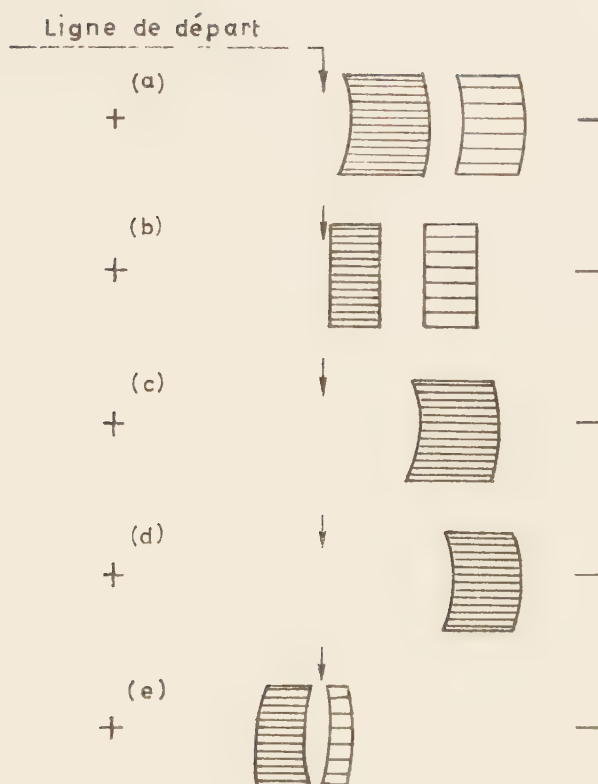


Fig.20 : Electrophorégrammes (250V - 45 min) de

- (a) la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 0,5 N (électrolyte : H_2SO_4 1N);
- (b) la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 0,5 N, (électrolyte : H_2SO_4 0,5 N);
- (c) la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 1N (électrolyte : H_2SO_4 1 N);
- (d) la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 1N, (électrolyte : H_2SO_4 0,5 N) ;
- (e) la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 1 N, (Na_2SO_4 5 % + H_2SO_4 0,1 N).

Préparation et propriétés du sulfate jaune de rhodium (III) à l'état solide.

La solution de départ du sulfate jaune de rhodium est obtenue en traitant l'hydroxyde de rhodium pur avec de l'acide sulfurique normal. Elle donne par électrophorèse, en milieu H_2SO_4 1N, une bande de rhodium cationique et rapide. On prépare le sulfate jaune cristallin par évaporation de cette solution sous vide dans un dessiccateur à acide sulfurique. Les cristaux se présentent sous forme d'aiguilles jaunes. On les sèche entre deux feuilles de papier filtre et on les conserve dans un dessiccateur à acide sulfurique, ce sulfate étant très hygroscopique. Les cristaux sont solubles dans l'eau et donnent une solution jaune.

L'électrophorèse de la solution aqueuse neutre ou dans l'acide sulfurique normal donne (figure 21 a) , en milieu H_2SO_4 1N, trois espèces cationiques de rhodium. L'espèce correspondant à la bande la plus rapide est de même mobilité que celle du cation de la solution initiale et constitue la majeure partie. Le rhodium semble donc, soit complexé, soit partiellement hydrolysé lors de l'évaporation de la solution obtenue par dissolution de $\text{Rh}(\text{OH})_3$ dans H_2SO_4 1N à la température ambiante et sous vide, et nous pouvons en conclure que cette méthode de préparation ne donne pas un sulfate pur d'hexaquo-rhodium (III).

Mouvement anionique du sulfate jaune de rhodium (III).

L'ensemble de nos résultats (figure 20, 21) indique que le déplacement anionique ou cationique du rhodium en solution aqueuse du sulfate jaune dépend de la nature de l'électrolyte utilisé pour l'électrophorèse. Nous avons fait varier les quantités respectives de Na_2SO_4 et de H_2SO_4 mais toujours de façon à avoir un électrolyte de normalité globale égale à 1, en ions SO_4^{2-} . Une tache d'eau

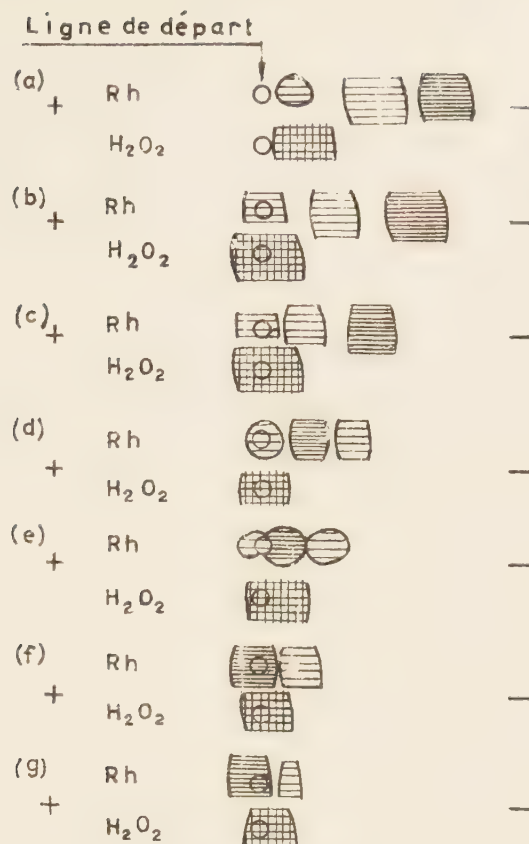


Fig.21 : Electrophorégrammes (250V - 45 min.) de la solution, dans H_2SO_4 1N, du sulfate jaune (solide) et de l'eau oxygénée, réalisés sur la même bande de papier.

Electrolyte :

- (a) H_2SO_4 1N.
- (b) H_2SO_4 0,9 N + Na_2SO_4 0,1N.
- (c) H_2SO_4 0,7N + Na_2SO_4 0,3 N.
- (d) H_2SO_4 0,5 N + Na_2SO_4 0,5N.
- (e) H_2SO_4 0,3 N + Na_2SO_4 0,7N.
- (f) H_2SO_4 0,1N + Na_2SO_4 0,9N
- (g) Na_2SO_4 1N.

oxygénée déposée à côté de la tache du sulfate a servi à signaler le mouvement électro-osmotique qui varie toujours d'un électrolyte à l'autre. Les électrophorégrammes (fig. 21) montrent que le remplacement de l'ion H^+ par l'ion Na^+ dans l'électrolyte entraîne une transformation de la nature ionique du rhodium. De fortes concentrations en ions Na^+ provoquent l'inversion du déplacement de la bande rapide et cationique de $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ vers l'anode, par contre les autres cations du rhodium sont peu influencés par addition de Na_2SO_4 à l'acide sulfurique.

Ce mouvement anionique d'un cation complexe peut s'expliquer par la formation d'un agrégat ternaire anionique dont le mécanisme de formation serait analogue à celui d'une paire d'ions (cation complexe-anion), effet qui semble particulièrement efficace dans les cas des métaux de transition à charge élevée en milieu sulfate (78). Il faut donc qu'au moins deux ions sulfate s'associent au cation en donnant



L'existence de tels agrégats a été admise jusqu'ici seulement par des études cinétiques (78). La figure 22 correspond à une autre série d'expériences réalisées dans le même but. Nous y avons seulement fait varier la nature cationique des sulfates ajoutés à l'acide sulfurique. Nous y avons également observé un effet de formation d'agrégats avec les sulfates de potassium et d'ammonium. Ce comportement n'est pas observé avec les sulfates de zinc ou de magnésium.

La figure 23 montre les résultats obtenus dans une étude comparative du sulfate de rhodium jaune et du sulfate de chrome (III) violet $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$. Ce dernier se comporte en électrophorèse comme le sulfate jaune de rhodium avec formation de paires d'ions dans les milieux $Na_2SO_4 + H_2SO_4$.

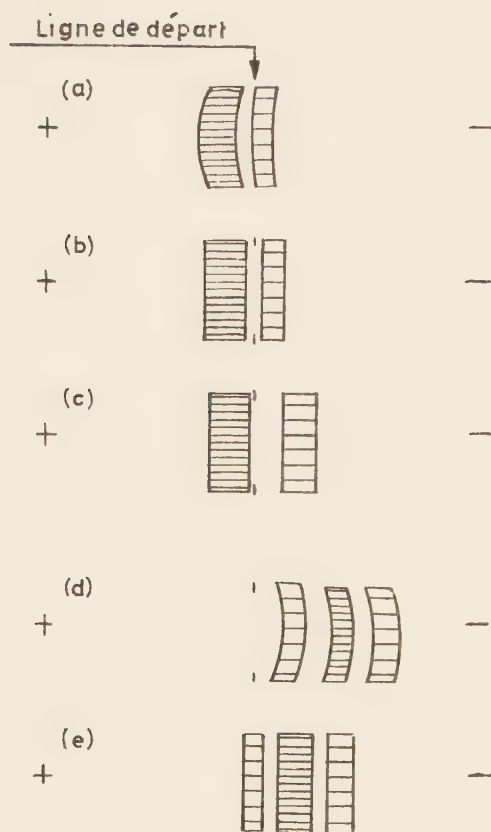


Fig. 22 : Electrophorégrammes (250V - 45 min.) de la solution, dans H_2SO_4 1 N, du sulfate jaune de rhodium. Electrolyte :

(a) Na_2SO_4 0,9 N + H_2SO_4 0,1N.

(b) K_2SO_4 0,9 N + H_2SO_4 0,1 N.

(c) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 0,9 N + H_2SO_4 0,1 N.

(d) MgSO_4 0,9 N + H_2SO_4 0,1 N.

(e) ZnSO_4 0,9 N + H_2SO_4 0,1 N.

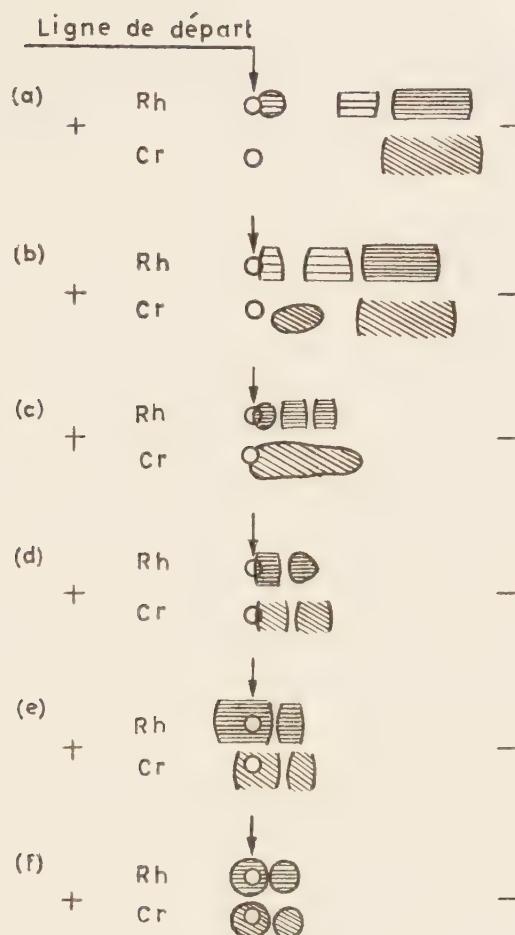


Fig.23 : Electrophorégrammes (250V - 45 min.) des solutions, dans H_2SO_4 1N, du sulfate jaune de rhodium et du sulfate violet de chrome, réalisés tous les deux sur la même bande de papier.

Electrolyte :

(a) H_2SO_4 1N

(b) H_2SO_4 0,7N + Na_2SO_4 0,3N.

(c) H_2SO_4 0,5 N + Na_2SO_4 0,5N.

(d) H_2SO_4 0,3N + Na_2SO_4 0,7N.

(e) H_2SO_4 0,1N + Na_2SO_4 0,9N.

(f) Na_2SO_4 1N.

Influence du chauffage sur la nature des espèces de rhodium dans la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde dans l'acide sulfurique normal.

La figure 24(b) représente l'électrophorégramme d'une solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 1N, portée à l'ébullition pendant 5 minutes sur un bec Bunsen. L'unique bande rapide et cationique de la solution initiale non chauffée (figure 24 a) est remplacée par deux bandes cationiques, moins rapides, de rhodium (figure 24 b). L'ébullition de la solution produit donc un abaissement de la charge nette de l'espèce contenant celui-ci. Nous pensons que, en milieu H_2SO_4 1N la coordination des groupes SO_4^{2-} et(ou) HSO_4^- est seule responsable de la réduction de la charge du complexe $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Sulfate vert de rhodium (III).

D'après Gavis et Sienko (77) le sulfate rouge de rhodium (III) est obtenu par évaporation au bain-marie d'une solution aqueuse du sulfate jaune. La masse brun-rouge qui en résulte se présente sous forme de poudre rouge après séchage sous vide dans un dessiccateur à acide sulfurique. L'électrophorèse sur papier montre cependant que ce procédé fournit un mélange de diverses espèces de rhodium.

Nous nous sommes servi d'une thermo-balance pour déterminer la température exacte nécessaire pour obtenir une transformation complète du sulfate jaune en sulfate rouge *. La courbe (figure 25) de thermolyse a été réalisée par voie graphique sur 210 mg environ de sulfate jaune avec une vitesse de chauffage de 300° par heure. La perte d'eau s'opère en deux étapes définies, l'une à 110° , et l'autre à 190° . La perte de poids constatée (30%) à la deuxième étape correspond approximativement au poids de l'eau de cristallisation du sulfate jaune $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$, soit de 33,7 % de la masse totale. Nous

* Nous adressons nos sincères remerciements à M. Duval qui a mis son appareil à notre disposition.

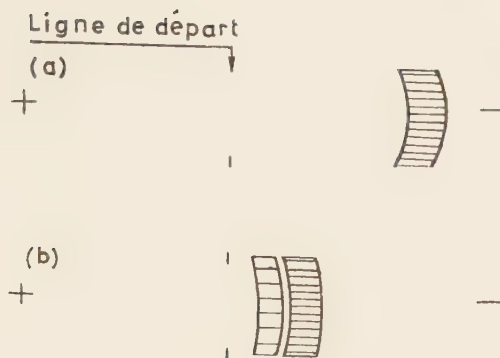


Fig.24 : Electrophorégrammes (250V - 45 min., électrolyte: H_2SO_4 1N) de la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 1N.

(a) solution non chauffée,

(b) solution portée à l'ébullition pendant 5 minutes.

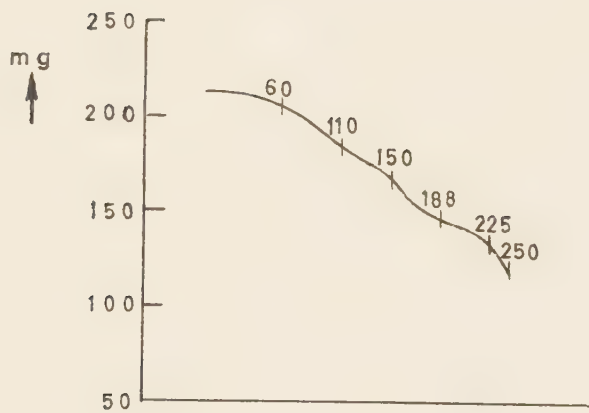


Fig.25 : Courbe de thermolyse des cristaux de sulfate jaune de rhodium.

avons interrompu le chauffage vers 250° afin d'éviter, la décomposition du sulfate formé. La masse fragile ainsi obtenue, qui est vert foncé, se dissout facilement en donnant une solution brun verdâtre. Cette solution aqueuse fraîchement préparée donne une seule bande anionique légèrement étalée (figure 26 a).

Nous avons étudié la stabilité de la solution aqueuse du sulfate vert à température ambiante. La solution a été suivie pendant 14 jours par électrophorèse à différents intervalles de vieillissement ; nous avons procédé de même avec une solution aqueuse du sulfate jaune. Les électrophorégrammes de ces deux solutions effectués sur la même bande de papier, en utilisant H_2SO_4 N comme électrolyte, sont représentés sur la figure 26 . Ils montrent que les solutions des deux formes de sulfates s'hydratent et se complexent lentement, et qu'il s'établit un équilibre entre les différentes espèces de rhodium cationiques, anioniques et les espèces neutres. Par contre la solution obtenue à partir d'hydroxyde de rhodium pur dans l'acide sulfurique normal est très stable à température ambiante. Un vieillissement de 9 mois n'a apporté aucun changement dans la nature de l'ion hexaquo de rhodium. On obtient toujours une seule et unique bande cationique de même mobilité.

Etude spectrophotométrique des sulfates de rhodium (III).

La figure 27(a) montre le spectre d'absorption de la solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde pur de rhodium dans l'acide sulfurique normal. Ce spectre est caractérisé par deux bandes d'absorption, l'une à $306 \text{ m}\mu$ et l'autre à $395 \text{ m}\mu$ au lieu d'une seule bande comme en milieu perchlorique ou nitrique (chapitre 3). La première bande est plus intense que la deuxième. Ce comportement de l'ion hexaquo de rhodium révèle que l'ion $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ engendre des paires d'ions en présence de groupes sulfato et bisulfato. Etant donné les trois charges positives de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et la double charge négative de SO_4^{2-} , il y a interaction entre ces deux types

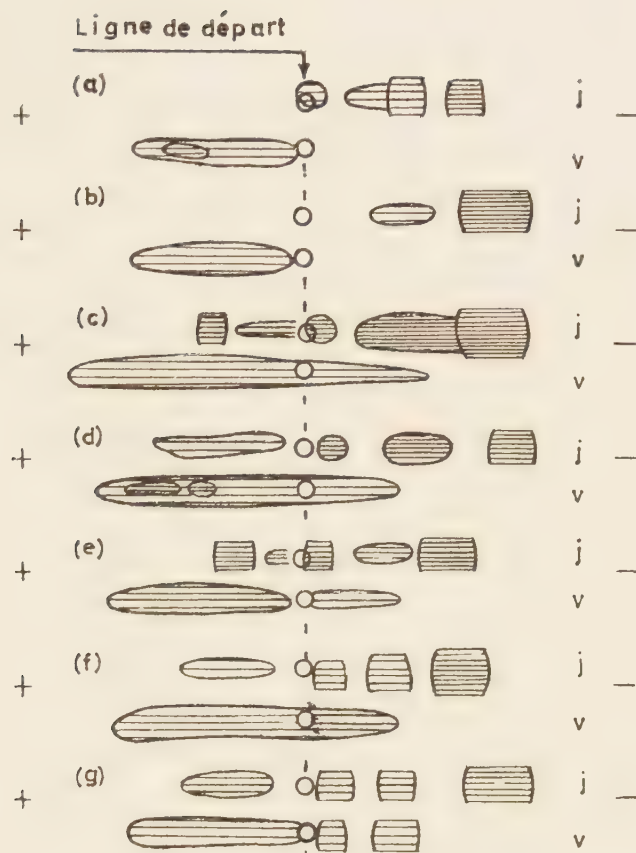


Fig. 26: Influence sur les électrophorégrammes (250V - 45 min., électrolyte: H_2SO_4) du vieillissement des solutions de sulfates jaune et vert de rhodium.

Les solutions vieillies pendant :

(a) 0 heure (solutions fraîches)

(b) 3 "

(c) 18 "

(d) 3 jours

(e) 4 jours

(f) 6 jours

(g) 14 jours.

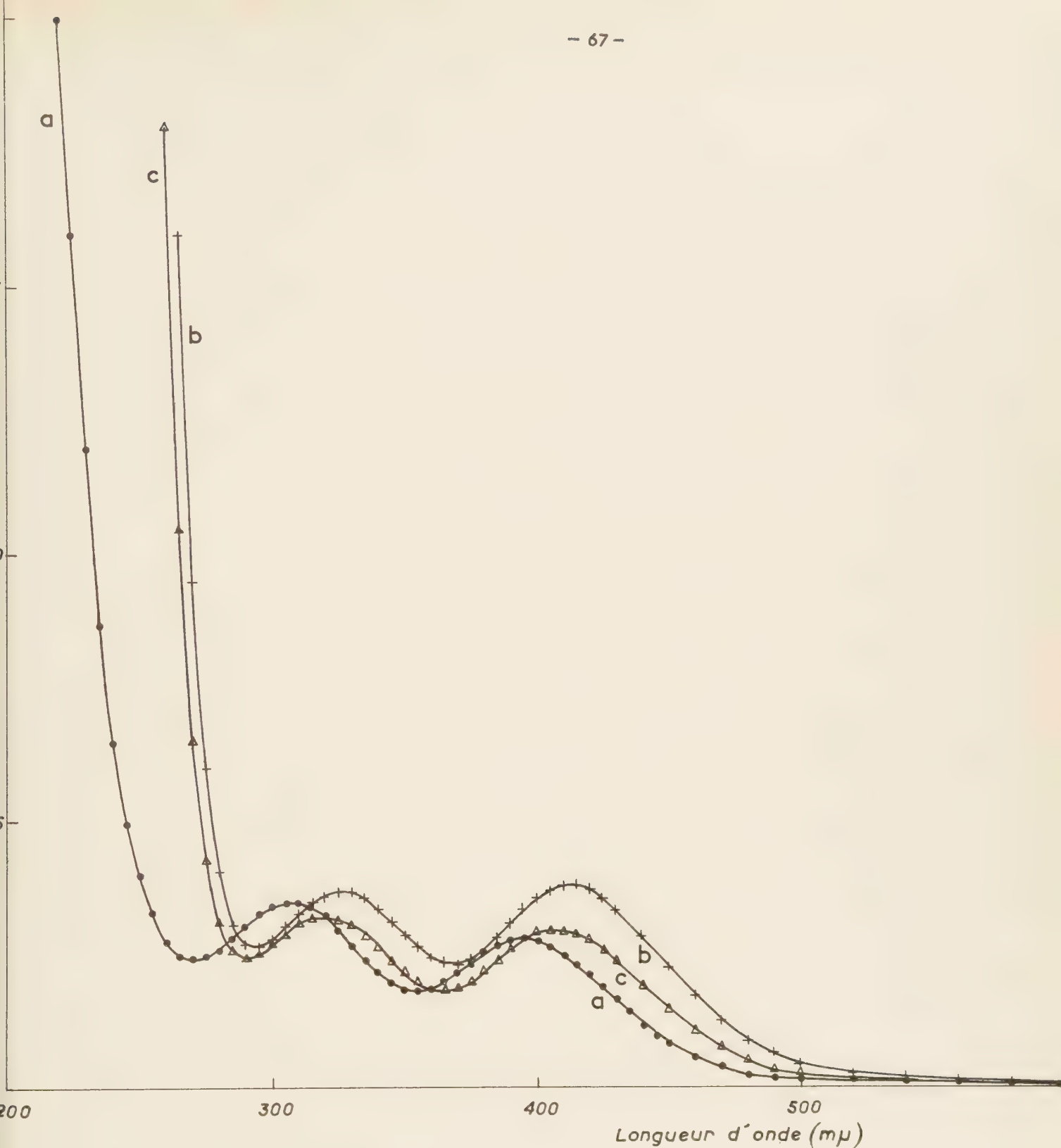


Fig. 27_ Spectres d'absorption de :

- (a) La solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium pur dans H_2SO_4 1N, (solution non chauffée.)
- (b) La solution obtenue par dissolution de l'hydroxyde de rhodium dans H_2SO_4 1N, (solution chauffée au bain-marie pendant 98 hr) .
- (c) La solution (b) abandonnée à la température ambiante pendant 6 jours .

d'ions et l'équilibre suivant en résulte :



Il est très probable que cette réaction soit totale car la dissolution d'hydroxyde de rhodium a été réalisée dans un grand excès d'acide sulfurique. La formation des paires d'ions a été déjà observée pour $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ et pour $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ en présence d'anions de charge élevée ou de petites dimensions (78).

Cette tendance est plus accentuée pour l'anion SO_4^{2-} par suite de ses deux charges négatives. Nous pensons que la perte de symétrie de $\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, dans le champ électrostatique de SO_4^{2-} dans la paire d'ions est responsable de l'apparition de la bande d'absorption à 305 mμ dans le spectre de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (78). L'autre paire d'ions qui pourrait également prendre naissance dans le système, $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}, \text{HSO}_4^-]^{2+}$, aurait une influence identique à celle produite par la paire d'ions formée par SO_4^{2-} .

La solution obtenue à partir de l'hydroxyde de rhodium pur dans l'acide sulfurique 1N, présente toujours le même spectre d'absorption même après un vieillissement de 9 mois.

Le spectre d'absorption ne change pas lorsque l'on ajoute du sulfate de sodium, de potassium, d'ammonium, de zinc, de magnésium à la solution de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. De même l'augmentation de la concentration en acide sulfurique dans la solution obtenue à partir d'hydroxyde de rhodium ne modifie pas le spectre caractéristique du sulfate jaune. Ce comportement, en opposition avec les résultats de l'électrophorèse, peut s'expliquer en considérant la stabilité de la paire d'ions mentionnées ci-dessus. Postmus et King (79) ont trouvé que les paires d'ions formées par l'ion hexaquo de chrome (III) sont moins stables que celles de l'ion hexammine de cobalt (III). Ils considèrent que la périphérie d'un hexaquo complexe est composée de 12 protons et de 6 régions de haute densité d'électrons formées par

les 6 paires d'électrons non partagés. Un anion est donc beaucoup moins fortement attiré par un cation hexaquo, car il subit les forces de répulsions dues à la localisation des charges négatives et ne peut de ce fait se trouver à proximité des atomes d'hydrogène positivement chargés avec la même force d'attraction que celle qui existe dans le cas des coordinats neutres tels que NH_3 où il n'y a pas localisation de charges négatives. La paire d'ions formée par l'hexaquorhodium et SO_4^{2-} serait donc assez stable pour modifier le spectre d'absorption de $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ mais se décomposerait et ainsi perdrait son entité au cours d'électrophorèse en milieu acide sulfurique seul ou mélangé avec le sulfate de magnésium ou de zinc, au milieu de laquelle on observe le déplacement cationique usuel de l'ion hexaquo.

La figure 27 montre aussi l'influence du chauffage sur le spectre d'absorption de la solution de sulfate jaune. Les courbes (a) et (b) donnent respectivement le spectre avant et après le chauffage au bain-marie pendant 98 heures. Les bandes situées à $306\text{ m}\mu$ et à $395\text{ m}\mu$ se déplacent respectivement vers 328 et $412,5\text{ m}\mu$. Le chauffage exerce également une influence sur la hauteur relative des deux bandes. Après chauffage, la bande de grande longueur d'onde ($412,5\text{ m}\mu$) devient plus intense que celle de haute fréquence ($328\text{ m}\mu$). Le spectre de la solution chauffée relevé après 6 jours de vieillissement à température ambiante est porté sur la figure 27c. Il semble que les bandes tendent à regagner leurs positions d'origine sans toutefois les atteindre, par exemple les bandes d'absorption se situent à 320 et à $407\text{ m}\mu$ mais la différence entre leur hauteur relative est redevenue la même que celle trouvée pour la solution initiale.

Spectre d'absorption du sulfate vert de rhodium (III).

La figure 28 montre le spectre d'absorption du sulfate vert de rhodium. La courbe ne contient aucune bande d'absorption.

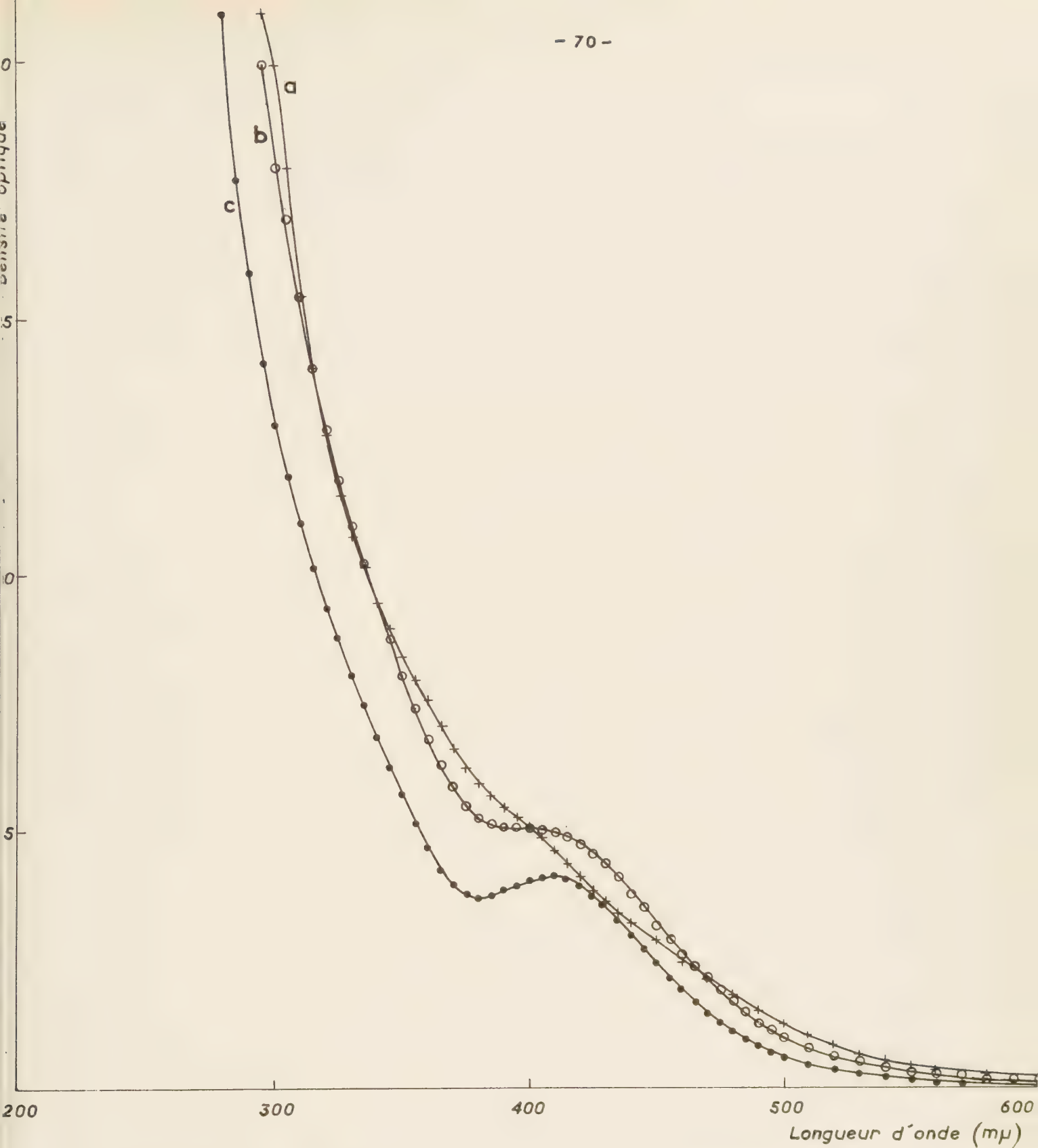


Fig.28- Spectres d'absorption de :

- (a) La solution fraîche du sulfate vert de rhodium dans H_2SO_4 1N.
- (b) La solution de sulfate vert de rhodium dans H_2SO_4 1N, vieillie à température ambiante pendant 2 jours.
- (c) La solution de sulfate vert de rhodium dans H_2SO_4 1N, vieillie à température ambiante pendant 6 jours.

Abandonnée pendant 48 heures, le spectre présente un épaulement qui se transforme lentement en une bande d'absorption, déjà bien caractérisée au sixième jour, avec un maximum à $415\text{ m}\mu$ et un minimum à $380\text{ m}\mu$. Le spectre de la solution, relevé quatre jours plus tard, ne montre aucun changement appréciable. Ces résultats mettent en évidence l'hydratation lente du sulfate vert de rhodium complexé en formes cationiques et l'établissement d'un équilibre.

V - OXALATES DE RHODIUM (III)

=====

L'activité optique et la stabilité des oxalates de rhodium ont attiré l'attention de nombreux chercheurs ; ce sont les composés les plus étudiés du métal. Leidié (80) fut le premier à préparer les oxalates $M_3[Rh(C_2O_4)_3] \cdot n H_2O$, où M peut-être Na, K, ou NH_4 . Leur isomérisie optique a été mise en évidence par Werner (81). En 1929, Delépine (82) s'est servi de l'action de l'oxalate de potassium sur les sels $K_2[RhCl_5(H_2O)]$ ou $K_3[RhCl_6] \cdot H_2O$ pour préparer le rhodium-dichlorodioxalate et le rhodium-trioxalate de potassium. Une étude spectrophotométrique (83) de $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ a donné deux bandes d'absorption, l'une faible à 400 m μ et l'autre à 285,7 m μ . En chauffant pendant quatre heures le mélange des solutions de $[RhCl_6]^{3-}$ 0,1 M et de $K_2C_2O_4$ 0,6 M, Jørgensen (36) a observé en plus de ces deux bandes l'existence d'une troisième située entre elles à  325 m μ .

Nous avons vu que l'étude systématique des spectres des composés du rhodium, dont la pureté a été examinée par électrophorèse et par chromatographie, nous a apporté de nombreux renseignements nouveaux. L'électrophorèse notamment s'est révélée une technique très efficace d'isolement de différentes espèces de complexes inertes en solution et de contrôle de leur pureté. Il ne semble pas que ces techniques aient été déjà appliquées à l'étude de la chimie des oxalates de rhodium et aux méthodes de leur préparation, ce que nous allons traiter dans le présent chapitre.

Partie expérimentale.

Les différentes méthodes de préparations de l'oxalate de rhodium sont décrites dans les paragraphes respectifs où sont étudiés les réactions de synthèse.

Nous avons déterminé dans des travaux électrophorétiques préliminaires que l'électrolyte le plus approprié était une solution normale d'oxalate de potassium. Nous l'avons utilisée, sauf indication contraire, dans toutes nos expériences sur l'oxalate de rhodium.

Réaction de l'hydroxyde de rhodium (III) avec l'acide oxalique.

D'après Leidié (80) une dissolution de l'hydroxyde dans l'acide oxalique concentré et chaud, conduit à la formation d'oxalate de rhodium. Nous avons pu montrer que la dissolution de l'hydroxyde de rhodium, fraîchement préparé et électrophorétiquement pur, dans l'acide oxalique concentré, conduit à plusieurs dérivés oxalato. La majeure partie de l'hydroxyde se dissout dans l'acide, même à froid, la dissolution étant totale après un léger chauffage (5 minutes au bain-marie). Il en résulte une solution jaune-rouge qui paraît jaune franc dans un tube capillaire. La figure 29 représente les électrophorogrammes de cette solution. Comme l'électrophorogramme obtenu après 15 minutes de chauffage (fig. 29 a) le montre, la solution contient essentiellement l'anion rhodium-trioxalate, $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. La bande anionique de rhodium moins rapide pourrait être due au rhodium-diaquo-dioxalate. L'existence de deux sortes d'anions a été également révélée par élution de la solution à travers une colonne de Dowex-2 (fig. 32 II) : une première bande importante fortement absorbée en tête, et une seconde bande plus légère à 0,5 cm au-dessous de la première. Les deux complexes ont été si fortement absorbés que nous n'avons pu les éluer même avec de grandes quantités de solution d'oxalate de potassium 1 N, d'acide oxalique normal ou d'eau.

Nous avons voulu examiner l'influence du temps de chauffage et nous avons poursuivi l'ébullition sous reflux de la solution. Des parties aliquotes ont été prélevées à différentes périodes et examinées par électrophorèse et chromatographie sur colonne de Dowex-2.

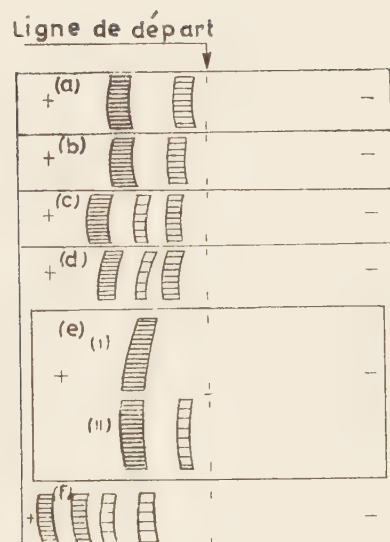


Fig.29 : Electrophorégrammes (250V - 45 min., électrolyte: $K_2C_2O_4$ 1N)

- (a) le mélange de $Rh(OH)_3$ et de la solution d'acide oxalique concentrée, chauffé pendant 15 min.;
- (b) le mélange (a) chauffé pendant 10 heures.
- (c) le mélange (a) chauffé pendant 12 heures.
- (d) le mélange (a) chauffé pendant 30 heures.
- (e) la solution aqueuse de rhodium-triomalate de potassium (I) et la solution (b) électrophorisées sur la même bande de papier (II).
- (f) la solution (b) dans l'électrolyte acide oxalique 1N, pendant 1 heure.

La figure 29 représente des électrophorégrammes typiques relevés chaque fois que l'on a pu observer un changement notable dans les espèces d'ions dans la solution. Aucun effet appréciable n'a pu être observé pendant les 10 premières heures de chauffage. Un autre anion du rhodium est apparu dans les deux heures consécutives. Sa mobilité est intermédiaire entre celles des deux anions déjà présents. La solution reste un mélange des trois sortes d'anions du rhodium même après 30 heures d'ébullition ainsi que le montre l'électrophorégramme (fig. 29 d). Les trois bandes électrophorétiques sont remplacées par quatre quand on réalise l'électrophorèse dans l'acide oxalique normal au lieu d'utiliser la solution normale d'oxalate de potassium comme électrolyte (fig. 29 f). Ces résultats nous amènent à conclure que l'hydratation des oxalates du rhodium devient plus prononcée en milieu oxalique acide.

Action du chlorure de rhodium sur l'oxalate de potassium.

Le rhodium-trioxalate de potassium est préparé selon Delépine (82) par ébullition pendant deux heures d'une solution d'oxalate de potassium et de $K_2 [RhCl_5(H_2O)]$ ou $K_3 [RhCl_6].H_2O$ dans le rapport moléculaire de 3:1. Jørgensen (36) pense avoir obtenu la solution du $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ en faisant bouillir pendant 4 heures à 100° un mélange de $[RhCl_6]^{3-}$ 0,1 M et de $K_2 C_2O_4$ 0,6 M. Nous avons pour notre part essayé de préparer un échantillon de rhodium-trioxalate de potassium pur en partant du chlorure de rhodium et de l'oxalate de potassium. Nous avons étudié la cinétique de la réaction par électrophorèse sur papier et observé le spectre d'absorption de $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ pur.

Nous avons mélangé une solution aqueuse de chlorure de rhodium avec 5 fois son poids d'oxalate de potassium. On obtient alors une solution rouge et un peu trouble qui devient rouge foncé après un chauffage léger (10 minutes environ au bain-marie). Cette solution, par électrophorèse dans un électrolyte $K_2C_2O_4$ 1N, se révèle partagée

en trois bandes anioniques dont la plus rapide est rouge foncé, la plus lente brune, et celle de mobilité intermédiaire, rosâtre. La forme rouge foncé constitue la majeure partie du mélange, et les deux autres se trouvent en quantités inférieures. Une expérience préliminaire avec le mélange, $\text{RhCl}_3 - \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$, chauffé au bain-marie a montré que la réaction était lente à cette température. Nous avons donc été obligés d'étudier la réaction à une température plus élevée et nous avons porté la solution du mélange à l'ébullition sous reflux. Nous avons opéré comme précédemment en prélevant systématiquement des parties aliquotes de la solution à différents temps d'ébullition.

Chauffée, la solution rouge du mélange de RhCl_3 et de $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ se présente comme avant en une turbidité légère qui se redissout ensuite au bout de deux à trois minutes en donnant une solution jaune-rouge. L'électrophorégramme d'une partie aliquote de cette solution prélevée après 15 minutes d'ébullition est porté sur la figure 30a. Une bande anionique, rapide et jaune-rouge, y est toujours visible ; tandis que deux autres anions de rhodium plus lents et en quantité plus faible apparaissent seulement après développement de l'électrophorégramme. Nous pensons que ces anions peuvent être respectivement $[\text{RhCl}_6]^{3-}$, $[\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ et $[\text{RhCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. L'étape après 1 heure et 15 minutes d'ébullition est indiquée dans la figure 30b, elle ne se traduit que par de très faibles changements. Un chauffage supplémentaire d'une heure donne un électrophorégramme bien différent de ceux qui précèdent. (fig. 30c). Les trois bandes anioniques sont remplacées par deux autres ayant un caractère encore anionique mais de mobilités différentes. L'anion rapide a une mobilité électrophorétique de 5,0 cm/heure (au lieu de 2,8 cm/heure pour la bande la plus rapide dans la solution de départ). Cet anion rapide est en quantité supérieure, tandis qu'une autre bande anionique plus lente apparaît après développement de l'électrophorégramme.

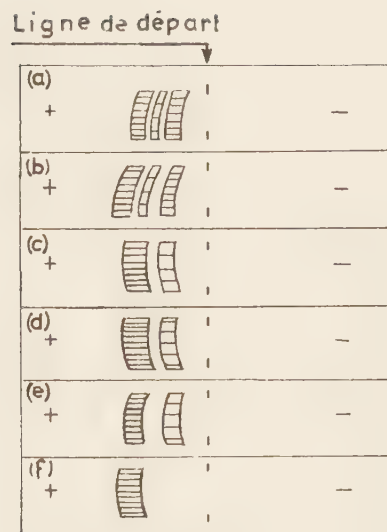


Fig.30 : Electrophorégrammes (250V - 45 min., électrolyte: $K_2C_2O_4$ 1N) du mélange de la solution de $RhCl_3$ et de $K_2C_2O_4$

- (a) chauffé pendant 15 minutes
- (b) chauffé pendant 1 heure 15 minutes
- (c) pendant 2 heures 15 minutes
- (d) pendant 4 heures
- (e) pendant 5 heures
- (f) pendant 6 heures.

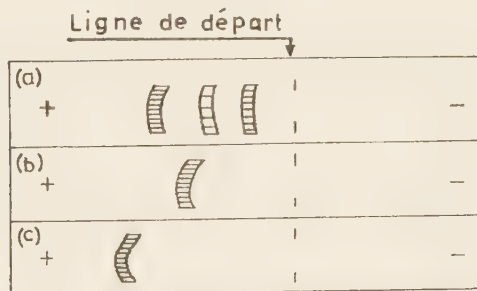


Fig.31 : Electrophorégrammes (250V) de la solution, dans $K_2C_2O_4$ 1N, des cristaux de rhodium trioxalate de potassium

- (a) en marche pendant 45 minutes, dans l'électrolyte acide oxalique 1N
- (b) en marche pendant 45 min., dans l'électrolyte oxalate de potassium 1N
- (c) en marche pendant 2 heures, dans l'électrolyte oxalate de potassium 1N.

Nous pensons qu'après deux heures de reflux l'ion oxalate réagissant progressivement avec les chlorocomplexes de rhodium mentionnés ci-dessus donne naissance à $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et à $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})]^-$. L'anion lent disparaît quand on poursuit le chauffage, et après 6 heures de chauffage il se produit (fig. 30 f) une conversion complète des anions chloro- ou chloroaquo-coordinés de rhodium en $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. On obtient alors qu'une seule espèce anionique de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. Nous avons continué l'ébullition sous reflux de la solution pendant 24 heures et nous avons toujours observé un électrophorégramme identique à celui donné par la solution après 6 heures d'ébullition. On cesse ensuite l'ébullition et on laisse cristalliser la solution. Purifié par des cristallisations répétées, le rhodium-trioxalate de potassium donne des cristaux orange foncé, bien définis. Ce sont des prismes tricliniques, très solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Ils ne sont pas hygroscopiques et ne perdent leurs molécules d'eau de cristallisation qu'après une longue période d'abandon ou encore vers 100°, avec destruction de la forme cristalline. Leur solution aqueuse ou leur solution dans l'oxalate de potassium, fraîche ou vieillie pendant deux mois et demi donne l'espèce de rhodium ayant la même mobilité que celle de la solution-mère d'où les cristaux ont été retirés. L'électrophorèse poursuivie pendant deux heures avec une solution normale d'oxalate de potassium comme électrolyte donne une bande de l'ion rhodium-trioxalate déplacée de 9,5 cm sur le papier (fig. 31 c), mais ne révèle aucun signe du changement de son caractère. Par contre en milieu acide oxalique normal ou avec un mélange de cet acide et d'oxalate de potassium, même la solution de cristaux purs donne trois et parfois quatre bandes électrophorétiques et anioniques (fig. 31 a). Comme nous l'avons déjà dit nous pensons que ce comportement dans les électrolytes acides est probablement dû à l'hydratation de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

Chromatographie sur papier.

La solution des cristaux de rhodium-trioxalate de potassium et sa liqueur-mère ont été chromatographiées sur bandes de papier Whatman N° 1 en milieu acide oxalique normal dans une solution d'oxalate de potassium normale, et dans l'eau. La bande de solution de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ mise sur le papier suit de près le front du solvant, tandis qu'elle reste au point d'application sur les chromatogrammes développés avec les alcools méthylique, éthylique ou butylique purs ou acidulés par l'acide chlorhydrique.

Chromatographie sur colonne de résine échangeuse d'anion.

La figure 32 montre les chromatogrammes obtenus sur des colonnes de résine échangeuse d'anions, Dowex-2. Les éluants sont la solution 1 N de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, de l'acide oxalique 1N et de l'eau distillée. De même que pour l'électrophrèse, la réaction entre le chlorure de rhodium et l'oxalate de potassium se manifeste par un même nombre de bandes de différentes charges négatives. La figure 32(I-III) a été obtenue avec une solution portée à l'ébullition sous reflux pendant 2, 4 et 6 heures. Les oxalato-complexes s'absorbent fortement sur la résine Dowex-2. Les bandes (a) et (b) semblent correspondre respectivement à $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et à $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ tandis que la bande (c) pourrait être un complexe anionique de rhodium chloroquo- et (ou) oxalatoquo-coordiné. Un chauffage prolongé conduit à la disparition de 2 bandes, de la bande (c) en premier lieu, puis de la bande (b). La bande (a) restante constitue le produit final, $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$. La figure 32 N représente le chromatogramme de la solution aqueuse des cristaux de rhodium-trioxalate de potassium. Le complexe du rhodium est si fortement adsorbé sur la résine, que même une grande quantité d'éluant n'a pu l'extraire.



Fig. 32 : Chromatogrammes sur colonne de Dowex-2, (éluant : $K_2C_2O_4$ 1N)

- I le mélange de $RhCl_3 + K_2C_2O_4$ chauffé pendant 2 heures
- II le mélange de (I) chauffé pendant 4 heures
- III le mélange de (I) chauffé pendant 6 heures
- IV la solution aqueuse de cristaux du rhodium-trioxalate de potassium.

Spectre d'absorption de l'ion rhodium-trioxalate, $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$.

La courbe (a) dans la figure 33 représente une courbe d'absorption de la solution obtenue en faisant bouillir pendant 4 heures le mélange de RhCl_3 et $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Ce spectre est identique à celui observé par Jørgensen (36). Toutefois nous ne devons pas oublier les résultats de l'électrophorèse et de la chromatographie qui ont prouvé que la solution à cette étape de chauffage est un mélange de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$. Séparés par électrophorèse les solutions de ces deux complexes donnent respectivement les courbes d'absorption (b) et (c). Ces deux spectres fournissent de nouvelles preuves permettant de conclure que le spectre (a) est celui du mélange de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ et de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$, car une courbe identique peut-être envisagée quand on combine les courbes (b) et (c). Le maximum à $400 \text{ m}\mu$ et le minimum à $370 \text{ m}\mu$ sont donc caractéristiques de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$, et l'épaule de 315 à $345 \text{ m}\mu$, le minimum à $380 \text{ m}\mu$ et le maximum à $410 \text{ m}\mu$ correspondent à $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^-$.

Les spectres d'absorption de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ qui est obtenu par différentes méthodes sont présentés dans la figure 34 : en (a) solution du mélange de RhCl_3 et de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ maintenue à l'ébullition sous reflux pendant 14 heures et contenant une seule espèce anionique de rhodium ; en (b) solution de $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ obtenue par élution de la bande rapide de l'électrophorégramme d'une solution obtenue par ébullition sous reflux pendant 14 heures de l'hydroxyde de rhodium dans l'acide oxalique concentré ; et en (c) solution aqueuse des cristaux de rhodium-trioxalate de potassium. Comme on le voit, la position du maximum est la même dans les trois courbes et est aussi la même que celle sur la courbe b (Fig. 33).



Fig.33 : Spectre d'absorption

- (a) Solution de $\text{RhCl}_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ chauffée pendant 4 heures
- (b) Solution obtenue par élution de la bande rapide lors de l'électrophorèse de la solution (a)
- (c) Solution obtenue par élution de la bande lente lors de l'électrophorèse de la solution (a)

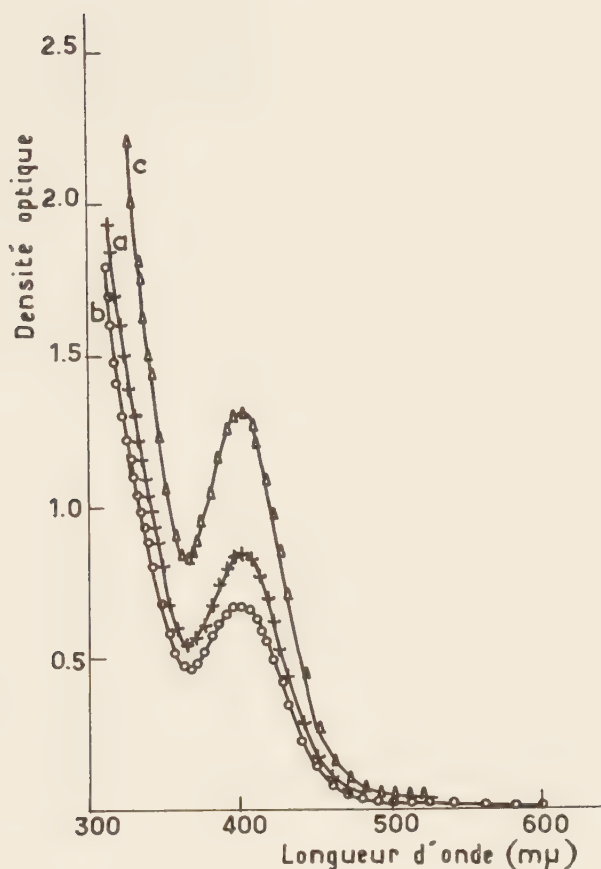


Fig.34 : Spectres d'absorption de

- (a) la solution de $\text{RhCl}_3 + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ chauffée pendant 14 heures
- (b) la solution obtenue par élution de la bande rapide lors de l'électrophorèse de la solution obtenue à partir du mélange de $\text{Rh}(\text{OH})_3$ et de l'acide oxalique chauffée pendant 14 heures.
- (c) la solution aqueuse des cristaux du rhodium-trioxalate de potassium.

La figure 35 montre les spectres d'absorption des solutions aqueuses de cristaux de rhodium-trioxalate de potassium à différentes concentrations. L'absorption étant forte, l'étude dans les régions de fréquences élevées s'avère difficile. Nous avons donc été obligé, dans les cas des solutions concentrées, de nous servir de cellules de 5 mm d'épaisseur. Nous avons également relevé les spectres d'absorption de rhodium-trioxalate de potassium dissous dans les solutions 0,5 N, 1 N, et 2 N d'oxalate de potassium. Nous présentons sur la figure 37 des spectres typiques en milieu $K_2C_2O_4$ 1N. Ces courbes caractérisent également le spectre de $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ avec un maximum élevé vers $270 m\mu$, un autre moins prononcé à $400 m\mu$ et un minimum à $375 m\mu$. Une étude comparative des spectres dans les figures 35 et 37 montre que le spectre de $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ change notamment quand on dilue la solution avec de l'eau distillée (fig. 35). Pour des concentrations inférieures à 112,5 p.p.m. en rhodium, le spectre enregistre, outre le maximum à $400 m\mu$, deux épaulements, l'un entre 320 et $340 m\mu$ et l'autre, plus marqué, entre 240 et $270 m\mu$. Le maximum à $220 m\mu$ se déplace vers les courtes longueurs d'onde, tandis que les deux épaulements deviennent plus larges et plus marqués pour des concentrations décroissantes. Ces résultats ainsi que la validité de la loi de Beer (fig. 36) pour une gamme de longueurs d'onde limitée même pour le maximum à $400 m\mu$ suggèrent que pendant la dilution aqueuse de la solution du rhodium-trioxalate de potassium, l'ion $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ change sa constitution probablement par hydratation et confirment ainsi les conclusions que nous avons tirées de la fig. 33.

En milieu oxalate de potassium N/2, 1N ou 2N, la déformation du spectre de $[Rh(C_2O_4)_3]^{3-}$ est lente et ne se produit qu'aux fortes dilutions. La validité de la loi de Beer (fig. 36) dans une gamme de concentrations étendue (de 1,25 à 970 p.p.m. en Rh) pour

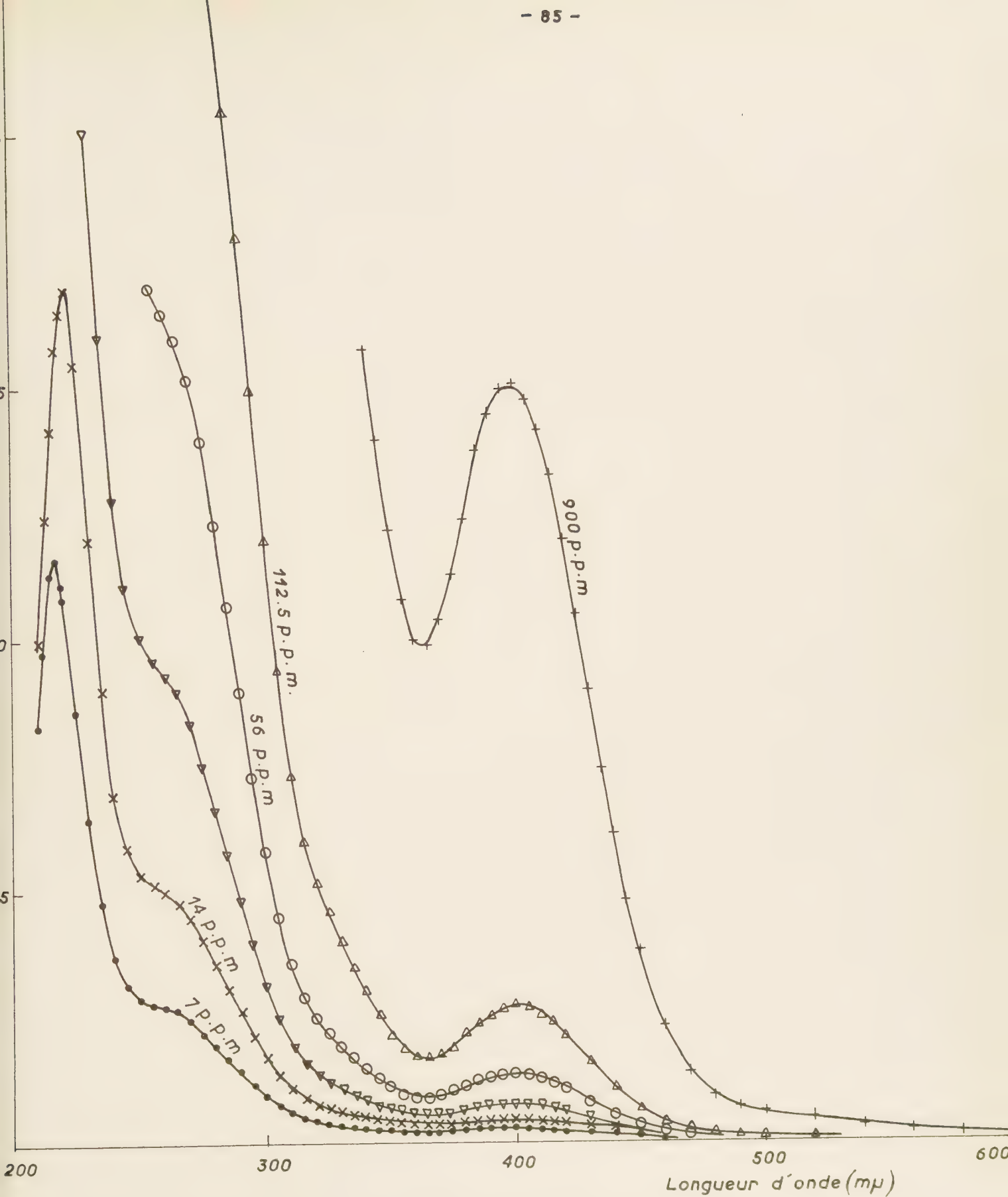


Fig. 35 - Spectres d'absorption des solutions aqueuses de rhodium-trioxalate de potassium.

le maximum à 400 m μ montre la stabilité de l'ion complexe $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ dans ces milieux. On observe des déviations de la loi de Beer qu'aux concentrations supérieures à 970 p.p.m. L'épaulement entre 320 et 340 m μ , que nous venons d'attribuer à l'oxalatoaquo-complexe de rhodium, fait son apparition dans ces solutions aussi à forte dilution.



Fig. 38 - Vérification de la loi de Beer pour des solutions de rhodium-trioxalate de potassium dissous dans $K_2C_2O_4$ 1N.

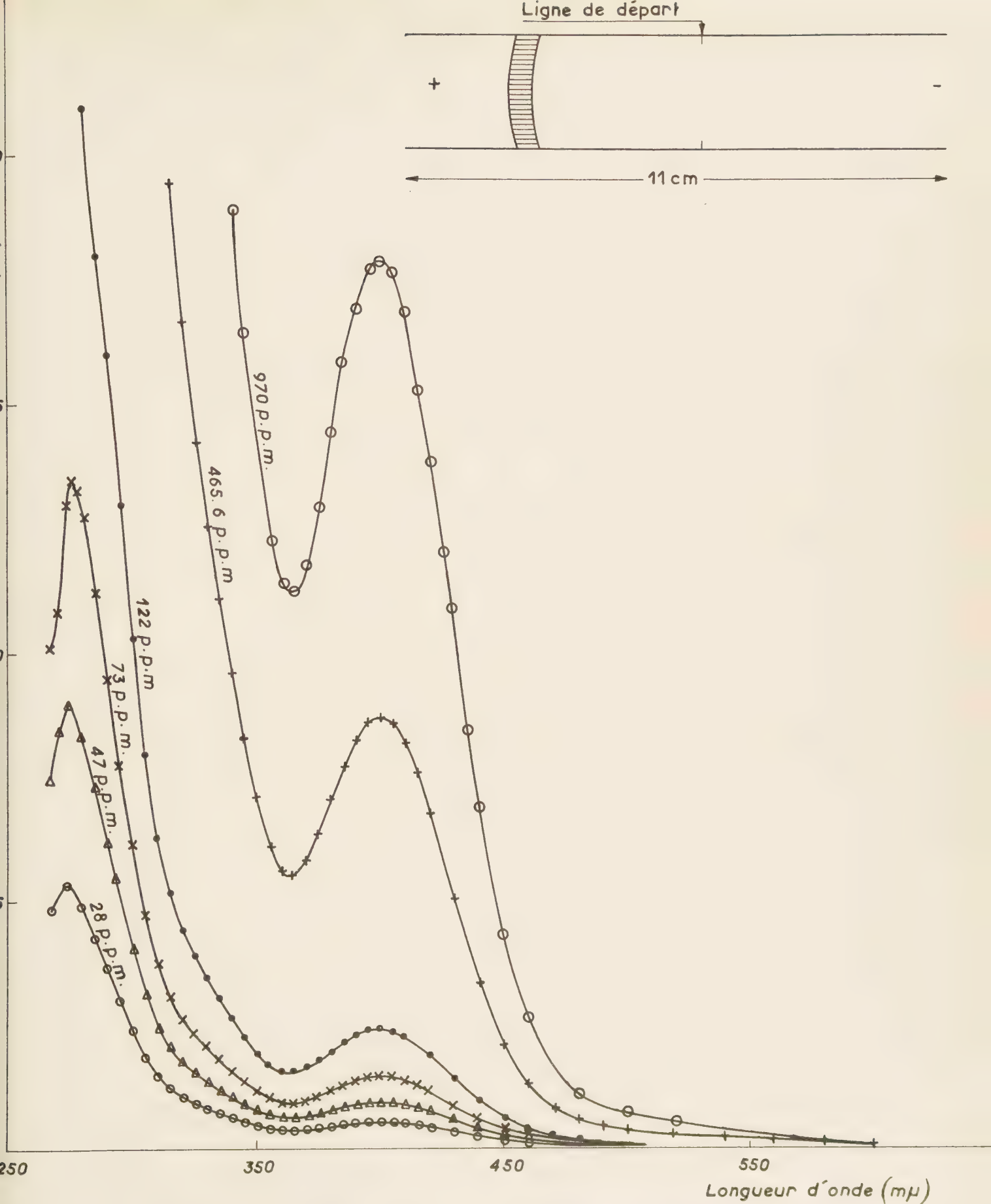


Fig. 37- Electrophorégramme (250 V-45 min., Electrolyte: $K_2C_2O_4$ 1N) et spectres d'absorption des solutions de rhodium trioxalate de potassium dissous dans $K_2C_2O_4$ 1N.

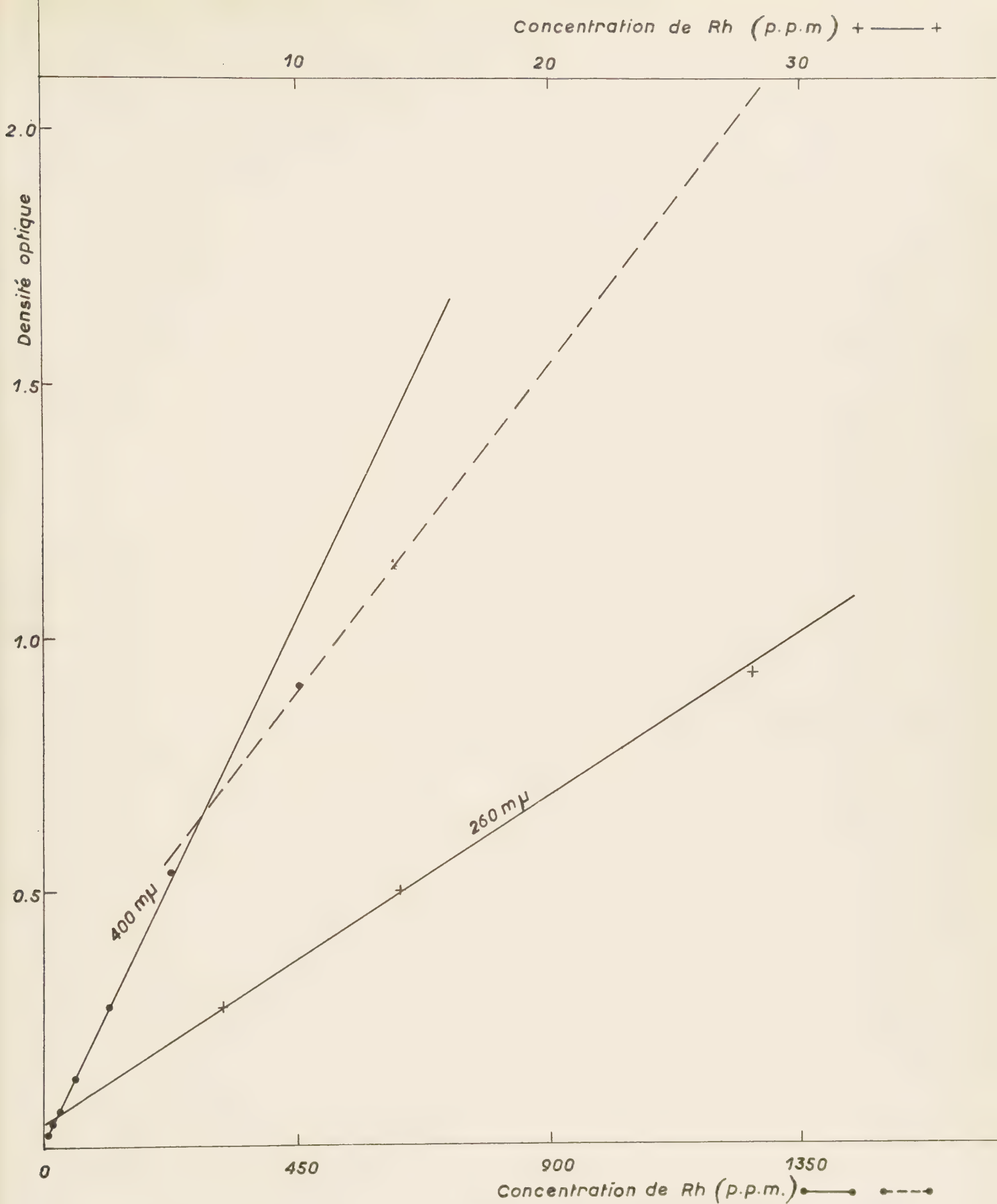


Fig. 36 - Vérification de la loi de Beer pour des solutions aqueuses de rhodium trioxalate de potassium.

la bande jaune inerte il la transforme réversiblement en une bande rouge framboise qui se comporte à nouveau en anion pendant toute la période où le rhodium est en présence de l'étain. Si on recommence l'expérience en déposant cette fois deux bandes séparées de la solution rouge framboise, chacune de ces bandes se comporte au départ comme une bande unique, anionique avec séparation ultérieure en deux bandes de rhodium et d'étain distinctes comme décrit ci-dessus. Il en résulte que la bande incolore de Sn(II) , provenant de la bande rouge framboise placée du côté de l'anode atteint l'autre bande jaune de rhodium elle-même due à une séparation identique, cette dernière bande donnant à son tour une bande rouge framboise. Si l'on poursuit l'expérience, la migration de Sn (II) se traduit par un nouveau virage de la bande au jaune. Cette expérience de formation de la bande rouge framboise et sa transformation en bande jaune, sous l'action d'un champ électrique, par séparation de Sn (II) du rhodium, peut être répétée autant de fois que l'on veut.

Milieu de chlorure stanneux en solution dans l'acide chlorhydrique (6 N).

La bande rouge framboise se déplace toujours anioniquement (fig. 39) pour des concentrations en SnCl_2 supérieures à 1 M et ne change pas de coloration. Notons toutefois que dans les solutions diluées de SnCl_2 ($< 1 \text{ M}$), par suite de l'insuffisance de Sn (II) seule une partie du rhodium se déplace comme une bande anionique rouge framboise, tandis que l'autre partie, sous forme d'une bande jaune avec une trainée, reste située à 7 mm du point d'application du côté de l'anode. Ce petit déplacement est dû au mouvement anionique opéré par la bande rouge framboise avant sa transformation en bande jaune.

La figure 39 montre également le mouvement relatif des complexes colorés formés par le platine, le palladium et le rhodium en présence du chlorure d'étain (II). Les trois complexes se comportent

de la réaction dépend essentiellement de deux facteurs : température, et nature du sel de rhodium utilisé. Dans le cas du chlorure de rhodium rouge, la réaction est totale après un temps variable selon le mode de chauffage, dix minutes à l'ébullition, 30 minutes au bain-marie (40 minutes au bain-marie, selon Maynes et McBryde (94)). Avec le sulfate ou l'oxalate de rhodium, le temps d'ébullition nécessaire pour le développement complet de la couleur est porté à 25 minutes.

Etude électrophorétique.

Divers électrophorégrammes de la solution rouge framboise ont été réalisés dans l'électrolyte HCl à différentes concentrations, d'abord seul, ensuite avec SnCl_2 à des concentrations croissantes. Nous présentons dans la figure 39 les électrophorégrammes typiques.

Milieu exclusivement chlorhydrique.

La bande rouge framboise déposée sur le papier se déplace d'abord anioniquement ; mais ce déplacement en milieu HCl étendu est accompagné d'une dégradation de la couleur qui vire progressivement vers le jaune. Le déplacement anionique cesse lorsque le virage est total ; la bande qui, primitivement, présentait un caractère nettement anionique se comporte alors comme une bande neutre et le développement de l'étain sur l'électrophorégramme montre alors que celui-ci s'est séparé du rhodium. On peut donc en conclure que la coloration rouge framboise est due à la formation d'un complexe anionique de rhodium faiblement lié à Sn (II). Pendant l'électrophorèse la liaison Rh-Sn (II) est détruite donnant ainsi la bande jaune de rhodium qui peut correspondre à un état d'oxydation réduit. Si l'on dépose de SnCl_2 en aval de la bande rouge framboise (c'est-à-dire du côté de l'anode par rapport à cette bande), l'électrophorèse provoque, en plus du déplacement de la bande rouge framboise accompagné simultanément du changement de couleur mentionné plus haut, un déplacement de Sn(II) vers la cathode. Quand ce dernier rencontre

dans lequel le platine se trouverait à l'état d'oxydation zéro. Ivanov (84) pensait que la couleur rouge framboise est due à la formation de chlorure de rhodium par dissolution dans HCl du rhodium colloïdal formé pendant la réaction. Cette opinion fut très discutée par la suite (87). Bouvet (87) pour sa part supposait la formation d'un anion complexe de rhodium formé en cours de la réaction. Nous avons repris ce problème en utilisant différentes techniques : l'électrophorèse, la chromatographie et la spectrophotométrie afin de déterminer la nature du complexe coloré formé lors de la réaction du rhodium (III) avec le chlorure stanneux.

Réactifs.

1) Solution de rhodium

La solution de rhodium a été préparée par dissolution du chlorure de rhodium (III) (Prolabo) dans HCl 1N. Le rhodium de cette solution a été dosé par la méthode spectrophotométrique décrite par Ayres et ses collaborateurs. (88).

2) Solution de SnCl_2 .

Nous avons préparé différentes solutions de concentrations croissantes de HCl (de 0,25 à 6M) et contenant $\text{SnCl}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$ 1M.

Partie expérimentale.

Préparation de la coloration rouge framboise par la réaction du chlorure d'étain (II) sur le chlorure de rhodium en milieu chlorhydrique.

Nous avons utilisé la méthode décrite par Ayres et ses collaborateurs (88). Une partie aliquote de la solution de chlorure de rhodium est chauffée à l'ébullition avec un excès de solution de chlorure stanneux. Au bout de 10 minutes d'ébullition le développement de la couleur rouge framboise est total, un chauffage plus prolongé de la solution ne modifie pas la densité de la coloration. La vitesse

VI - INTERACTION ENTRE LE CHLOROSEL DE RHODIUM (III)

ET LE CHLORURE STANNEUX

Dès 1913 Ivanov (84) observait l'apparition d'une coloration rouge framboise par chauffage d'une solution chlorhydrique d'un sel de rhodium (III) avec une solution à 40% de SnCl_2 dans HCl à 30%. Cette réaction a été utilisée par la suite dans l'analyse qualitative (85, 86) et quantitative (87) du rhodium en solution. Ayres et ses collaborateurs (88) se sont servis de cette coloration rouge framboise pour développer une méthode spectrophotométrique de dosage du métal. En présence d'un iodure la couleur devient plus prononcée que celle obtenue dans un milieu simplement chlorhydrique. Markham (89) a utilisé cette propriété pour le dosage de faibles quantités de rhodium en solution. Beerman et Ironside (90) ont montré plus récemment que la couleur jaune formée par la réaction entre un sel de rhodium (III) et le bromure d'étain (II) permet une analyse spectrophotométrique relativement plus simple et plus sensible que les autres méthodes publiées sur le dosage du métal. Pantani et Piccardi (91) ont ensuite employé le bromure stanneux en solution bromhydrique pour établir des méthodes de dosage spectrophotométrique des métaux nobles. Le chlorure d'étain (II) a aussi été employé par Ayres et ses collaborateurs (92, 93) pour le dosage spectrophotométrique du platine et du palladium. Bien que la réaction au chlorure d'étain (II) ait très souvent été utilisée pour la détection et le dosage de ces métaux, on n'a pu en définitive donner de réponse satisfaisante sur la nature et la composition du ou des complexes colorés formés entre les halogénures stanneux et les métaux nobles. Dans le cas du platine, Ayres (92) et Ayres et Meyer (93) ont attribué la coloration à la formation d'un ion tétrapositif, $[\text{Pt Sn}_4\text{Cl}_4]^{4+}$

suit de près le front du solvant, la tache jaune précédant la bande rouge (fig. 41b,c). La figure 41 d représente 3 chromatogrammes, celui du chlorure rouge de rhodium (III) dans HCl 1N (a), celui du chlorure de rhodium (III) chauffé avec SnCl_2 (b) et enfin celui de la solution bleue obtenue par oxydation du rhodium (III) par l'hypochlorite de sodium (c). Le rhodium oxydé s'étale partiellement en une longue trainée dont l'origine coïncide avec le point d'application, le rhodium (III) se déplace jusqu'à une valeur de $R_f = 0,29$ tandis que les deux formes rouge framboise et jaune provenant de la solution (b) se comportent comme précédemment et suivent de près le front du solvant. En milieu acidulé du solvant se produit une oxydation atmosphérique partielle du complexe rouge framboise qui donne une légère tache de rhodium à R_f 0,29. Cette expérience montre que dans cette réaction du rhodium (III) avec SnCl_2 , les deux complexes rouge framboise et jaune sont bien des complexes du rhodium et que ce dernier y est dans un état d'oxydation différent de l'état trivalent ou quadrivalent.

Nous avons procédé à une étude comparative des complexes colorés formés par le platine, le palladium et le rhodium en présence du chlorure d'étain (II). Les trois complexes colorés ont été chromatographiés sur papier en milieu HCl 6M - $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 1M. Le complexe rouge framboise du rhodium se déplace, comme nous l'avons vu précédemment, avec le front du solvant, celui du platine à un R_f de 0,44 tandis que le complexe du palladium chauffé ne se déplace guère de son point d'application.

Etude spectrophotométrique.

La figure 42 donne les spectres d'absorption de la solution rouge framboise en milieu HCl 6M - SnCl_2 1M de concentrations en rhodium comprises entre 3,95 et 63,5 p.p.m. La forte absorption de

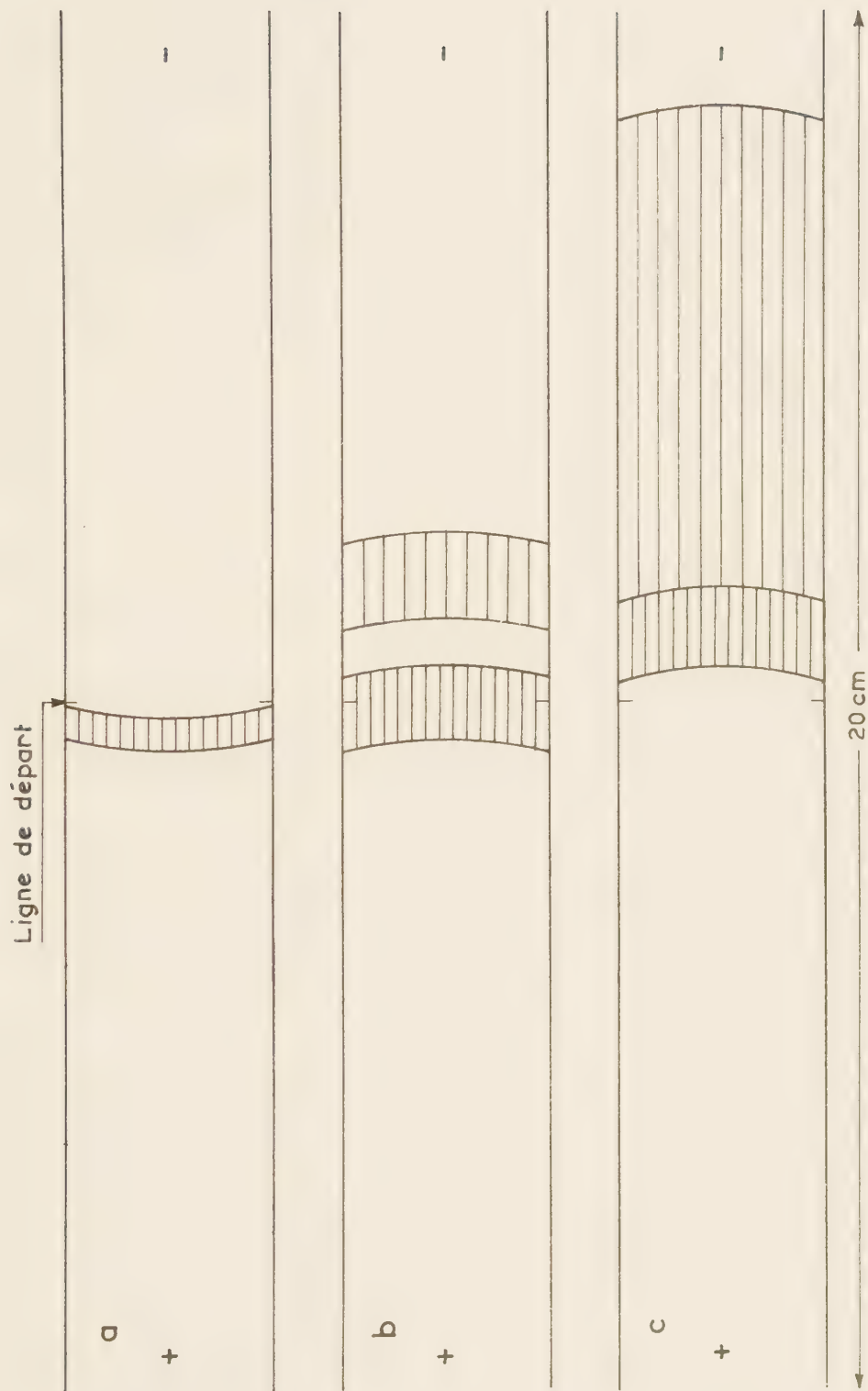


Fig. 40 - Electrophorégrammes sur papier (250 V - 45 min.) de la solution de SnCl₂ dans (a) HCl 1N, (b) HCl 0,5N, et (c) HCl 0,25N.

d'une manière identique en se déplaçant anioniquement dans l'électrolyte $\text{HCl } 6\text{N} - \text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O } 1\text{M}$. Sur papier le complexe rouge framboise a une mobilité intermédiaire entre celles des complexes colorés formés par le platine et le palladium ; le complexe vert du palladium est le plus rapide tandis que le complexe jaune rouge du platine est relativement lent (fig.39a). Dans l'électrophorèse effectuée sur une bande de papier en fibre de verre, le complexe du rhodium est plus rapide (fig.39b) que celui du palladium et celui du platine reste toujours le plus lent. L'électrophorèse de ces complexes après vieillissement d'une semaine à température ambiante n'a révélé aucun changement de nature ni de mobilité électrophorétique.

Nous avons également examiné le comportement de la solution du chlorure d'étain (II) dans l'électrolyte HCl à diverses concentrations que nous avons fait varier de 0,25 à 12 N. Pour des concentrations supérieures à 1 N, Sn(II) se déplace comme un anion (fig.40a) Dans $\text{HCl } 0,5 \text{ N}$, nous avons observé que l'étain existe sous deux formes faiblement anionique et cationique, tandis que dans un électrolyte 0,25 N, l'étain se comporte seulement comme un cation en formant une longue trainée (fig. 40 b,c).

Etude chromatographique.

Pour examiner la différence entre le composé rouge framboise, décrit ci-dessus, le rhodium trivalent sous forme de chlorure rouge et le composé violet obtenu en oxydant le rhodium (III) par l'hypochlorite de sodium en milieu alcalin, nous avons effectué une étude chromatographique en milieu butanol normal seul et en milieu butanol normal acidulé par $\text{HCl } 3\text{N}$. Au sein du butanol, le complexe rouge framboise se déplace rapidement en suivant de près le front du solvant ; son R_f est égal à 0,93. Par contre la forme jaune demeure au point d'application. Dans le mélange butanol- $\text{HCl } 3\text{N}$ (1:1 et 1:2) on observe que chacune des deux variétés des complexes du rhodium

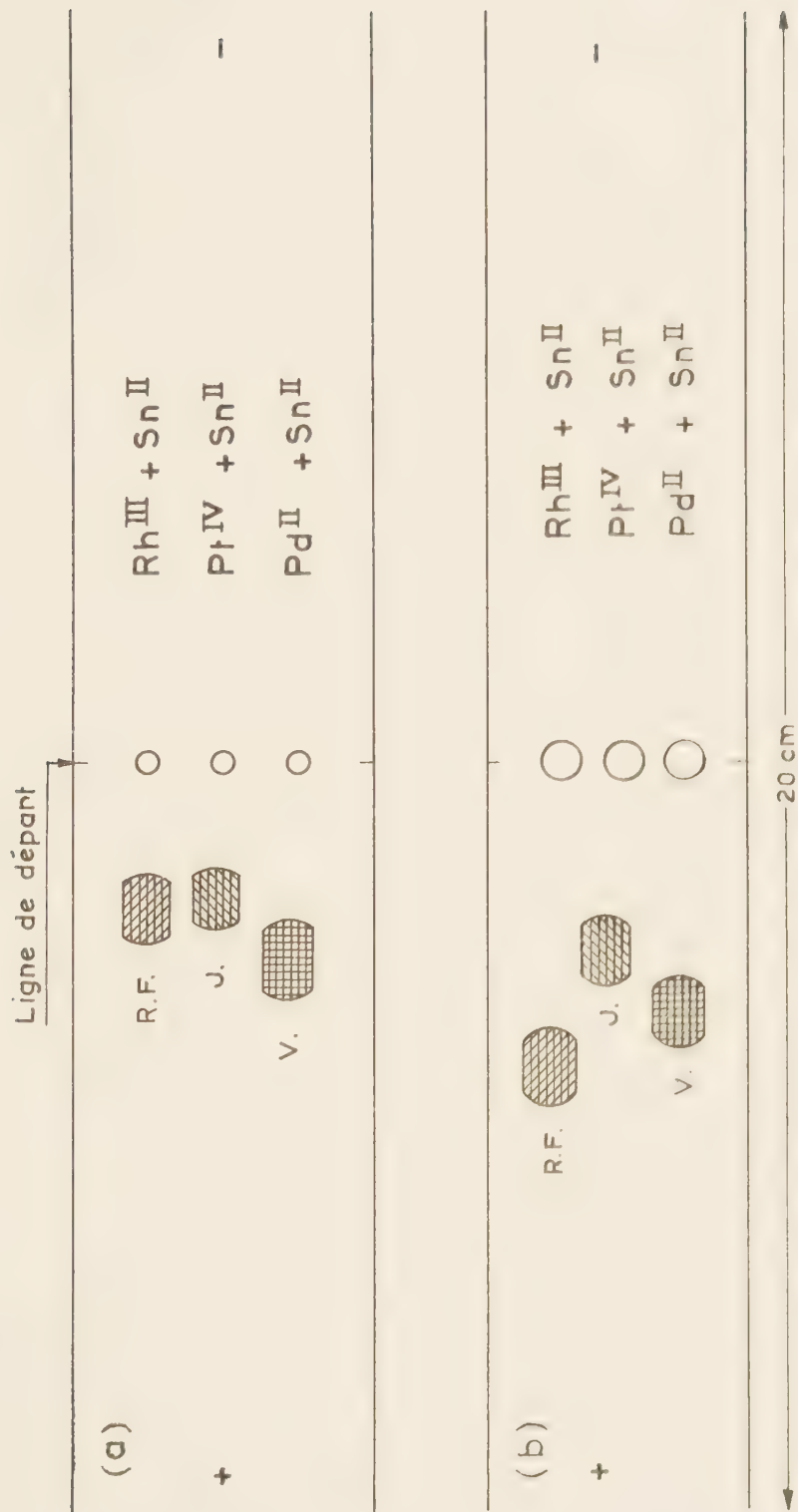


Fig.39-Electrophorégrammes (Electrolyte: $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 1M - HCl 6M)
des complexes colorés formés par Rh^{III} , Pd^{II} , et Pt^{IV} avec
 $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ en milieu HCl 6M.

(a) sur papier (250 V - 1 hr).

(b) sur papier filtre en fibre de verre (250 V - 1,5 hr).

(R.F. = rouge framboise, J. = jaune, V. = vert).

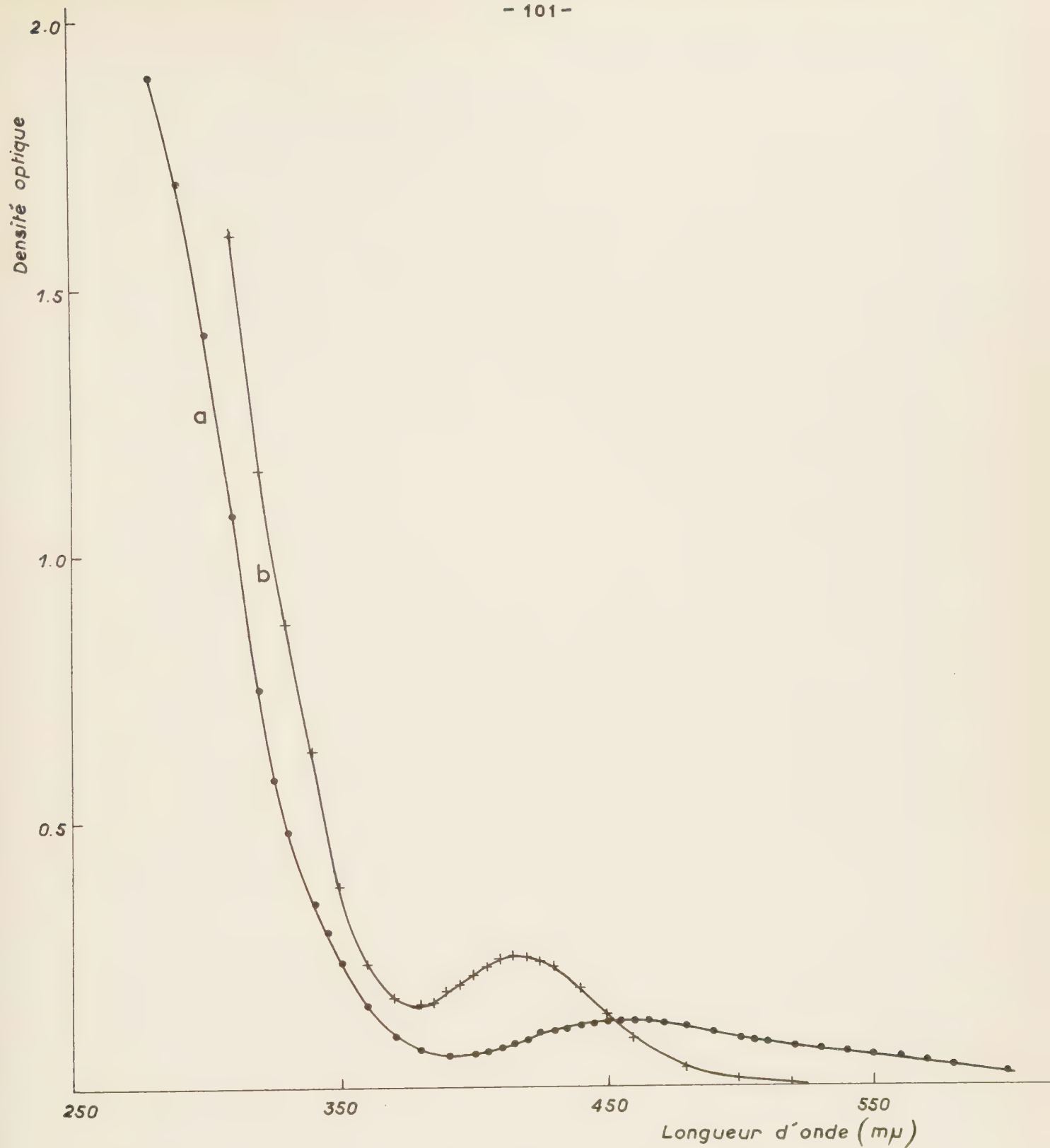


Fig.43 - Spectres d'absorption des solutions jaunes obtenues à partir du complexe rouge framboise $\text{Rh}^{\text{III}} + \text{SnCl}_2$ par:

(a) La dilution aqueuse.

(b) La dilution avec HCl concentré.

la solution rouge framboise ne nous a pas permis d'étudier les spectres des solutions plus concentrées et nous a obligé à utiliser des cuves en quartz de 5 mm d'épaisseur. La forme des courbes obtenues est identique à celle qui est rapportée par les auteurs précédents avec pratiquement le même maximum, à savoir 473 m μ (Stein 473 m μ , Maynes et McBryde 470 m μ et Ayres et ses collaborateurs 475 m μ). Un autre maximum plus intense se situe entre 332 et 340 m μ . Cette bande se déplace vers la région de fréquences élevées quand la concentration diminue. Ayres et ses collaborateurs ont noté la sensibilité de cette bande à toute variation de la concentration en chlorure d'étain (II). La loi de Beer n'est pas applicable à cette absorption. La figure 42 montre la validité de la loi de Beer pour le maximum à 473 m μ , dans une gamme de concentration allant de 3,95 à 63,5 p.p.m. Ayres et ses collaborateurs ont abouti aux mêmes conclusions pour des concentrations allant jusqu'à 24 p.p.m. L'absorption et la position de la bande d'absorption sont indépendantes de la concentration en HCl quand celle-ci varie entre 1M et 6M.

Différents auteurs ont observé le développement de la couleur jaune par dilution de la solution rouge framboise. La solution jaune est plus absorbante que cette dernière. Son spectre d'absorption représenté en figure 43 a offre un maximum à 455 m μ . Malheureusement, cette solution est relativement instable et laisse au bout de 48 heures environ un précipité jaune et un liquide incolore qui surnage.

L'addition d'acide chlorhydrique concentré à la solution rouge framboise provoque également une coloration jaune. La figure 43 b en montre le spectre d'absorption, avec un maximum à 418 m μ . Ce changement de la couleur rouge framboise en jaune soit par addition d'eau, soit par addition d'acide chlorhydrique concentré, est réversible.

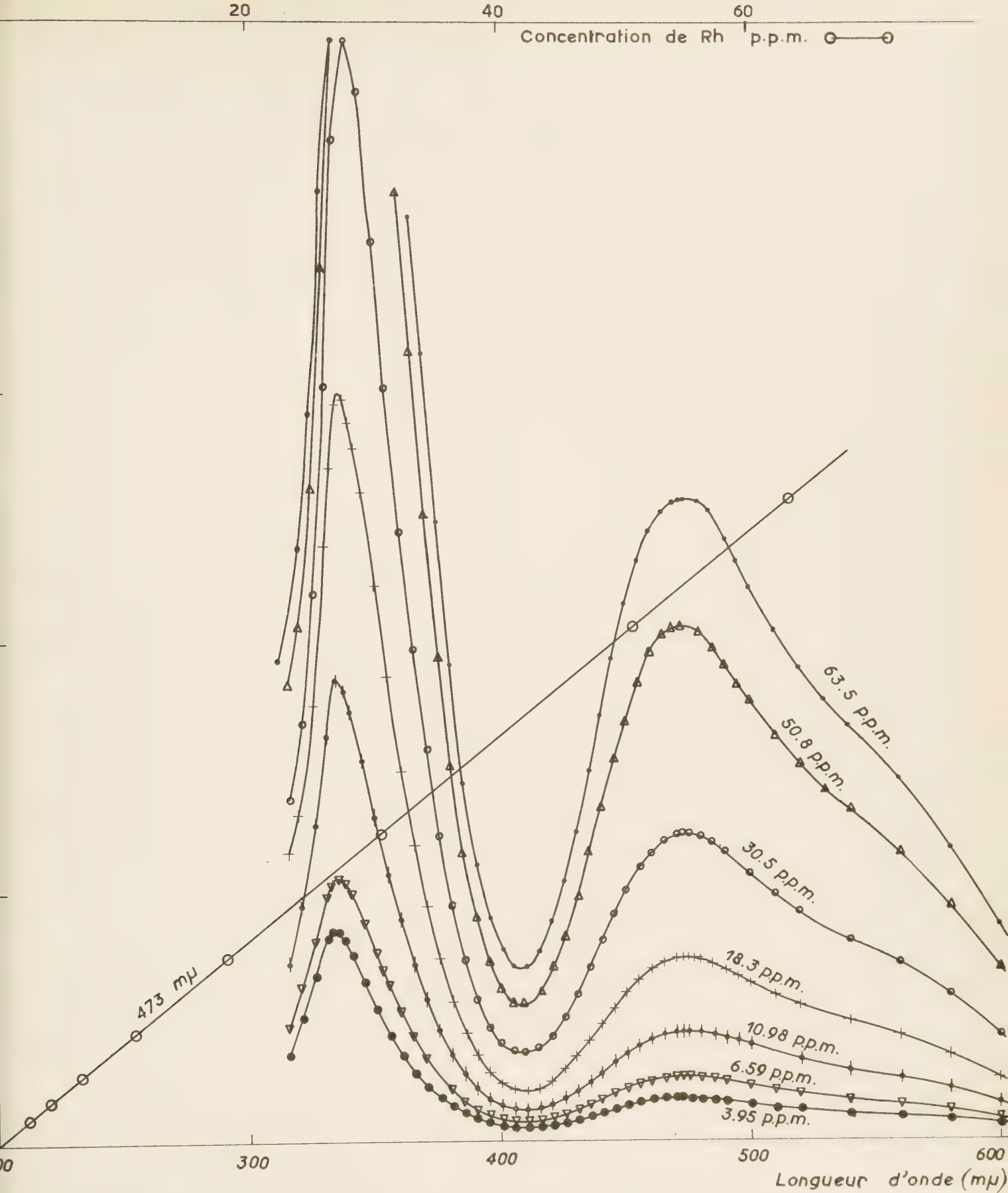
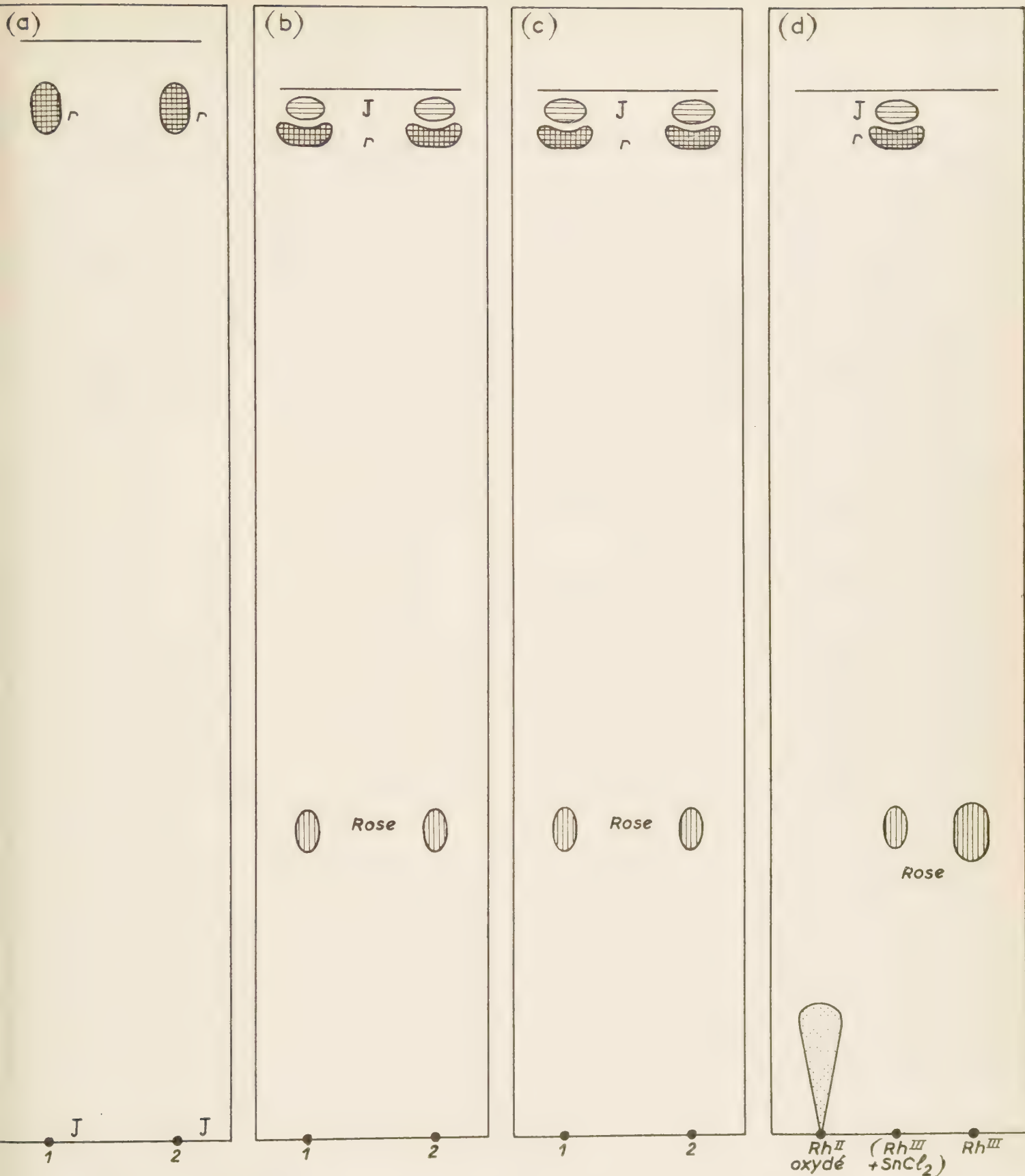


Fig.42. Spectres d'absorption et vérification de la loi de Beer pour des solutions de complexe rouge-framboise ($\text{Rh}^{\text{III}} + \text{Sn-Cl}_2$) en milieu $\text{Sn Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ 1M dans HCl 6M.



- 41- (a) Chromatogramme (solvant : Butanol) du complexe rouge-framboise ($\text{Rh}^{\text{III}} + \text{SnCl}_2$).
 (b) Chromatogramme (solvant : Butanol-HCl 3N, 1:1) du complexe rouge-framboise ($\text{Rh}^{\text{III}} + \text{SnCl}_2$).
 (c) Chromatogramme (solvant : Butanol-HCl 3N, 1:2) du complexe rouge-framboise ($\text{Rh}^{\text{III}} + \text{SnCl}_2$); (1. solution fraîche, 2 solution vieillie pendant une semaine).
 (d) Chromatogramme (solvant : Butanol-HCl 3N, 1:2) du complexe violet (Rh^{III} oxydé par hypochlorite de Na) du complexe rouge-framboise ($\text{Rh}^{\text{III}} + \text{SnCl}_2$) et du trichlorure de rhodium.

solution. Elle montre l'existence de quatre espèces de rhodium dans la solution, deux cationiques, une neutre, et une anionique. L'intensité des bandes de l'électrophorégramme montre que la bande neutre - qui pourrait correspondre à $[\text{RhPy}_3\text{Cl}_3]$ ou (et) à $[\text{Rh}_2\text{Py}_2\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})]$ - et la bande cationique, lente - qui correspond probablement à $[\text{RhPy}_4\text{Cl}_2]^+$ - sont les produits majeurs de la réaction. La bande anionique est constituée soit par $[\text{RhPyX}_5]^{2-}$, soit par $[\text{RhPy}_2\text{X}_4]^-$, tandis que la bande cationique et rapide représente probablement le produit que Collman et Holtzclaw n'ont pu identifier.

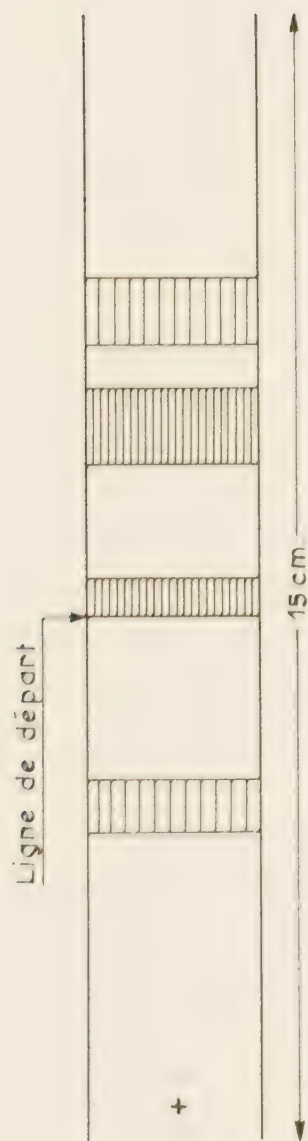
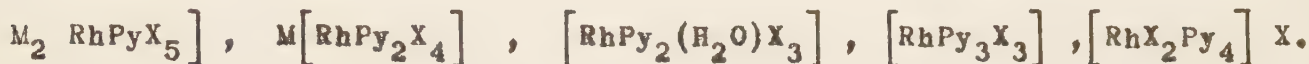


Fig. 44 - Electrophorégramme (250 V - 45 min. Electrolyte: HClO_4 1N) de la solution résultant dans la préparation de rhodium - trichloro - tripyridine.

VII - ETUDE ELECTROPHORETIQUE DE LA METHODE DE PREPARATION
 =====
 DU RHODIUM-III-TRICHLORO-TRIPYRIDINE $[\text{RhCl}_3\text{Py}_3]$.
 =====

Comme l'ammoniaque, la pyridine donne très facilement les combinaisons pyridinées. On décrit actuellement (1), des dérivés de formules générales:



où X désigne un groupe acide et M un métal ou une base organique, monovalente. Ces complexes ont permis de mettre au point une méthode importante pour la séparation de cet élément (97).

Le rhodium-III-trichlorotripyridine a été préparé le premier par Delépine (98) en faisant agir, au bain-marie, de la pyridine sur $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ dans la proportion moléculaire de 6:1. On a montré (1,98) qu'il se forme pendant cette réaction les complexes cis et trans $[\text{RhCl}_4\text{Py}_2]^-$, $[\text{RhCl}_2\text{Py}_4]^+$, $[\text{Rh}_2\text{Py}_4\text{Cl}_6(\text{H}_2\text{O})]$ et $[\text{RhCl}_3\text{Py}_3]$. C'est par une méthode identique, mais en employant le chlorure de rhodium au lieu de $\text{Na}_3\text{RhCl}_6 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$, que Collman et Holtzclaw (99) ont récemment obtenu le rhodium-(III)-trichlorotripyridine dans les deux formes isomériques cis et trans-. Ces auteurs ont constaté l'entité de ces deux isomères à l'aide des données de solubilité, de couleur et de différence des spectres infra-rouge.

Pour avoir une idée de la forme des composés prenant naissance par cette méthode de préparation, nous avons examiné par électrophorèse la solution orange obtenue par la méthode décrite par Collman et Holtzclaw (99). Nous avons chauffé au bain-marie le mélange suivant : RhCl_3 0,05g, pyridine 1,14g et eau 6 ml. De même que ces auteurs nous avons observé la formation d'une masse orange. La figure

44 représente l'électrophorégramme, dans $\text{KCl N}/10$, de cette

DISCUSSION

Nos expériences avec les complexes colorés formés par le chlorure d'étain stanneux réagissant sur les chlorures de palladium, de rhodium ou de platine, indiquent que dans les trois cas le complexe formé est anionique. Les résultats donnés par les réactions de précipitation et par la méthode spectrophotométrique du rapport molaire ont permis à Ayres (92) et à Ayres et Meyer (93) de conclure, que, dans le cas du platine, le complexe coloré est cationique. Ils lui ont attribué la formule $[\text{PtSn}_4\text{Cl}_4]^{4+}$. Nos résultats d'électrophorèse confirment l'opinion de ces auteurs: le complexe coloré est formé du métal noble (palladium, platine ou rhodium) et d'étain à l'état stanneux. Par contre, et ceci en contradiction avec la formule précédente, le complexe coloré s'est toujours révélé anionique. Pour les concentrations en HCl comprises entre 1 à 6N correspondant à une très grande stabilité des complexes colorés, la solution de SnCl_2 se comporte aussi anioniquement, probablement sous la forme SnCl_3^- . Prytz (96) a d'ailleurs conclu que l'étain (II) se trouve sous la forme SnCl_3^- , dans un domaine voisin de concentration, en milieu chlorhydrique. On attribue aussi la propriété réductrice de l'étain (II) à la présence de cet ion SnCl_3^- dans la solution. Ces résultats ainsi que ceux de la méthode du rapport molaire d'Ayres et ses collaborateurs exigent pour le complexe coloré du platine la formule $[\text{Pt}(\text{SnCl}_3)_4]^{4-}$, ce qui permet d'expliquer son comportement anionique. Nous ne connaissons pas encore la nature du complexe jaune de rhodium.

Le spectre d'absorption de la solution aqueuse du sulfate vert de rhodium ne présente aucun maximum entre 210 et 600 mμ ; mais il se développe graduellement un maximum à 395 mμ par vieillissement de la solution à la température ambiante.

3) Oxalate de rhodium (III).

Nous avons démontré que la solution obtenue en chauffant l'hydroxyde de rhodium, même électrophorétiquement pur, avec une solution concentrée d'acide oxalique, ne conduit jamais à l'oxalate pur. Le rhodium se trouve alors sous forme de deux ou trois anions qui sont séparables, soit par l'électrophorèse, soit par élution de la solution à travers une colonne de résine échangeuse d'anions, Dowex-2.

Nous avons déterminé le temps nécessaire de chauffage du mélange de la solution de chlorure de rhodium et de la solution d'oxalate de potassium pour produire une conversion complète en rhodiumtrioxalate de potassium. La réaction n'est complète qu'après 6 heures de chauffage sous reflux et ne change plus de composition par prolongation du chauffage.

Nous avons également noté que le rhodiumtrioxalate de potassium est stable tant à l'état solide qu'en solution en milieu $K_2C_2O_4$ 1N. Nous en avons étudié le spectre d'absorption.

4) Réaction entre le chlorure de rhodium (III) et le chlorure stanneux.

Nous avons montré que le complexe rouge framboise, formé par chauffage d'un sel de rhodium avec le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique, est une combinaison anionique qui tient sa coloration caractéristique de l'association étain (II) - rhodium dans le complexe et que la séparation de l'étain du rhodium conduit au virage de la couleur au jaune. Le maximum de stabilité du complexe rouge framboise est atteint en milieu $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 1M dans HCl 6M. Le spectre et la couleur de la solution dans ce milieu sont stables à la température ambiante pendant une période de 5 mois. Une dilution par l'eau, par l'acide chlorhydrique concentré ou par le butanol provoque

un virage de la coloration rouge framboise au jaune et la composition du complexe n'est plus la même.

Nous avons également établi la nature anionique des composés colorés formés par le platine et par le palladium en présence de chlorure stanneux en milieu acide chlorhydrique.

5) Examen électrophorétique de la réaction entre le chlorure de rhodium et la pyridine.

L'électrophorèse a mis en évidence que pendant cette réaction quatre espèces de rhodium pyridiné différemment chargées prennent naissance : une anionique, une neutre et deux cationiques.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - P.PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson et Cie, Paris, 1958, T. XIX.
- (2) - J.CHATT, J.Inorg.Nucl.Chem., 1958, 8, 515.
- (3) - W.HIEBER et H.LEGALLY, Z.anorg.Chem., 1943, 251, 96.
- (4) - L.M.VENANZI, "The Stabilization of Uncommon Oxidation States by Complex Formation", Conferenza tenuta al 4° Corso Estivo di Chimica Inorganica Avanzata, Varenna, 1959.
- (5) - W.HIEBER, Metal Carbonyls, "Fiat Review of German Science" (Anorganische Chemie, T.24), ed.W.Klemm, Dieterich'sche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden, 1948, T.II, p.108.
- (6) - J.A.MATTERN et S.J.GILL, "Metal Carbonyls and Nitrosyls", The Chemistry of the Coordination Compounds, ed.J.C. Bailar, Jr., Reinhold, New York, 1956, 509.
- (7) - W.P.GRIFFITH, J.LEWIS et G.WILKINSON, J.Chem.Soc., 1959, 1775.
- (8) - W. MANCHOT et J.KONIG, Ber., 1927, 60, 2183.
- (9) - L. WOEHLER et W. MULLER, Z.anorg.Chem., 1925, 149, 125.
- (10) - L. MALATESTA et L.VALLARINO, J.Chem.Soc., 1956, 1887.
- (11) - L. VALLARINO, J.Chem.Soc., 1957, 2287.
- (12) - L. VALLARINO, J.Chem.Soc., 1957, 2473.
- (13) - J. CHATT et L.M. VENANZI, Nature, 1956, 177, 852.
- (14) - W.MANCHOT et H.SCHMID, Ber., 1931, 64, 2672.
- (15) - W.P.GRIFFITH et G.WILKINSON, J.Chem.Soc., 1959, 2757.
- (16) - B.MARTIN et G.M.WAIND, Proc.Chem.Soc., 1958, 169.
- (17) - F.P.DWYER et R.S.NYHOLM, J.Proc.Roy.Soc., N.S.Wales, 1941, 75, 122.
- (18) - J.E.CURRAH, W.A.E.MCBRYDE, A.J.CRUICKSHANK, et F.E.BEAMISH, Ind. Eng.Chem., Anal.Ed., 1946, 18, 120.
- (19) - W.B.POLLARD, Bull.Inst.Min.Met., 1948, 67, 9.
- (20) - E.JACKSON, Analyst, 1959, 84, 106.
- (21) - D.E.RYAN, Analyst, 1950, 75, 557.

- (22) - F.P.J.DWYER et R.S.NYHOLM, J.Proc.Roy.Soc.N.S.Wales, 1941, 75, 127 ; 1942, 76, 133 ; 1942, 76, 275; 1944, 78, 266.
R.S.NYHOLM; Quart.Rev., 1949, 3, 321.
- (23) - A.G.SHARPE, J.Chem.Soc., 1950, 3444.
- (24) - O.RUFF et E.ASCHER, Z.anorg.Chem., 1929, 183, 204.
- (25) - F.P.DWYER et R.S.NYHOLM, Nature, 1947, 160, 502 ; J.Proc.Roy. Soc.N.S.Wales, 1947, 81, 267.
- (26) - V.S.SYROKOMSKII et N.N.PROSHENKOVA, Zhur.Anal.Khim., 1947, 2, 247.
- (27) - G.H.AYRES, Anal.Chem., 1953, 25, 1622.
- (28) - G.GRUBE et BAU TSCHANG GU, Z.elektrochem, 1937, 43, 397.
G.GRUBE et K.H.MAYER, Z.elektrochem., 1937, 43, 404.
G.GRUBE et H.AUTENRIETH, Z.elektrochem., 1938, 44, 296.
- (29) - B.ORMONT, Acta physicochim. (U.R.S.S.), 1936, 5, 415.
- (30) - N.N.ZHURALEV et G.S.ZHDANOV; Kristallografia, 1956, 1, 205.
- (31) - M.LEDERER, Zhur.Neorg.Khim., 1958, 3, 1799.
- (32) - M.LEDERER, J.Chromatog., 1958, 1, 279.
- (33) - A.M.KRISTJANSEN et M.LEDERER, J.Less Common Metals, 1959, 1, 245
- (34) - J.C.BAILAR, Jr. The Chemistry of the Coordination Compounds, Reinhold Publishing Corp., New York, 1956.
- (35) - S.K.SHUKLA, J.Chromatog., 1958, 1, 457.
S.K.SHUKLA et M.LEDERER, J.Less Common Metals, 1959, 1, 202.
- (36) - C.K.JØRGENSEN, Acta chem.scand., 1956, 10, 500.
- (37) - G.H. AYRES et J.S.FORRESTER, J.Inorg.Nucl.Chem., 1957, 3, 365.
G.H. AYRES et J.S.FORRESTER, J.phys.Chem., 1959, 63, 1979.
- (38) - M.LEDERER, "The Contribution of Chromatographic and Electrophoretic Methods to the Study of the Chemistry of Aqueous Solutions of Metal Salts." Conferenza tenuta al IV° Corso Estivo di Chimica Inorganica avanzata, Varenna, 1959.

- (39) - A.KAWAMURA, H.OKAMURA et N.KANEKO, Japan Analyst, 1955, 4, 157
A.KAWAMURA et H.OKAMURA, Japan Analyst, 1955, 4, 163.
- (40) - S.KERTES et M.LEDERER, Anal.chim.Acta, 1957, 16, 40.
- (41) - J.JACH, H.KAWAHARA et G.HARBOTTLE, J.Chromatog., 1958, 1, 501.
- (42) - R.MUNIER, Chim.Anal., 1950, 37, 253, 283, 340.
- (43) - O.LODGE, Brit.Assoc.Reports, 1886, 38.
- (44) - H.H.STRAIN et T.R.SATO, Anal.Chem., 1956, 28, 687.
- (45) - J.KENDALL et J.F.WHITE, Proc.Natl.Acad.Sci.Wash., 1924, 10, 458.
J.KENDALL et B.L.CLARK, ibid., 1925, 11, 393.
- (46) - E.L.DURRUM, J.amer.chem.Soc. 1950, 72, 2943.
- (47) - M.LEDERER, Introduction to Paper Electrophoresis and Related Methods, Elsevier, Amsterdam, 1957.
- (48) - M.LEDERER, Anal.chim.Acta, 1955, 12, 142.
- (49) - M.LEDERER, J.Chromatog., 1958, 1, 314.
- (50) - M.LEDERER et S.KERTES, Anal.chim.Acta, 1956, 15, 226.
- (51) - R.TSUCHIDA, Nippon Kagaku Zasshi, 1938, 59, 586, 731, 819,
Y.Shimura, Bull.chem.Soc.Japan, 1953, 25, 49.
- (52) - J.D.BERNAL et R.H.FOWLER, J.chem.Phys., 1933, 1, 515.
- (53) - J.O'M.BOCKRIS, Quart.Rev., 1949, 3, 173.
- (54) - J.P.HUNT et H.TAUBE, J. chem.Phys., 1950, 18, 757.
- (55) - R.S.NYHOLM, 10^e Conseil de l'Institut International de Chimie Solvay, Bruxelles, 1956, p. 225.
- (56) - L.E.ORGEL, 10^e Conseil de l'Institut International de Chimie Solvay, Bruxelles, 1956, p. 289.
- (57) - F.J.C.ROSSOTTI, Modern Coordination Chemistry, ed.J.Lewis et R.G.Wilkins, Interscience Publishers, New York 1960, p. 1.
- (58) - E.DARMOIS, J.Phys.Radium, 1941, 2, 2.

- (59) - A.M. AZZAM; Canad.J.Chem., 1960, 38, 993.
- (60) - H.TAUBE, J.phys.Chem., 1954, 58, 523.
- (61) - C.L. VAN PANTHALEON VAN ECK, H.MENDEL et W. BOOG, Disc.Faraday Soc., 1957, 24, 200.
- (62) - C.K.JØRGENSEN, 10^e Conseil de l'Institut International de Chimie Solvay, Bruxelles, 1956, 355.
- (63) - D.R.STRANKS, Modern Coordination Chemistry, ed.J.Lewis et R.G.Wilkins, Interscience Publishers, New York 1960, p. 109.
- (64) - E.LEIDIE, Ann.Chim.Phys., 1889, 17, 28.
- (65) - P.PFEIFFER, Z.anorg.Chem., 1901, 29, 107, 56, 261.
- (66) - A.WERNER, Ber., 1907, 40, 2113.
- (67) - S.CHABEREK et A.E.MARTELL, Organic Sequestering Agents, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1959.
- (68) - L.N.MULAY et P.W.SELWOOD, J.amer.Chem.Soc., 1955, 77, 2693.
- (69) - G.GRUBE et E.KESTING, Z.elektrochem., 1933, 39, 955.
- (70) - C.DUVAL, Traité de Micro-Analyse Minérale, Presses Scientifiques Internationales, Paris, 1957, T.IV, p. 767.
- (71) - C.K.JØRGENSEN, Absorption Spectra of Complexes of Heavy Metals Report of Contract No. DA-91-508-EUC-247, 1958.
- (72) - N.V.SIDGWICK, Chemical Elements and their Compounds, The Clarendon Press, Oxford, 1950, p. 1520.
- (73) - W.H.WOLLASTON, Phil.Trans., 1829, 119, 1.
- (74) - J.J.BERZELIUS, Phil.Mag.1829, 5, 395 ; 1829, 6, 146.
- (75) - E.LEIDIE, Recherches sur quelques combinaisons du rhodium, Paris, 1888. Ann.Chim.Phys., 1889, 17, 257.
- (76) - F.KRAUSS et H.UMBACH, Z.anorg.Chem., 1929, 180, 42.
- (77) - J.GAVIS et M.J.SIENKO, J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 4983.
- (78) - F.BASOLO et R.G.PEARSON, Mechanisms of Inorganic Reactions, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1958, Ch. 9.

- (79) - C.POSTMUS et E.L.KING, J.phys.Chem., 1955, 59, 1208.
- (80) - E.LEIDIE, Ann.Phys.Chim., 1889, 17, 305.
- (81) - A.WERNER, Ber., 1914, 47, 1954.
- (82) - M.DELEPINE, Bull.Soc.Chim., 1921, 29, 656 ; Ann.Soc.Esp.Fis.
Quim., 1929, 27, 485.
- (83) - J.LIFSHITZ et E.ROSENBOHM, Z.physik.Chem., 1921, 97, 1.
- (84) - V.N.IVANOV, J.Russ.Phys.-Chem.Soc., 1913, 50, 460.
- (85) - H.WÖLBLING, Ber., 1934, 67, 773.
- (86) - S.O.THOMPSON, F.E.BEAMISH et M.SCOT, Ind.Eng.Chem., Anal.Ed.
1937, 9, 420.
- (87) - P. BOUVET, Ann.pharm.franç. 1947, 5, 293.
- (88) - G.H. AYRES, B.L.TUFFY et J.S.FORRESTER, Anal.Chem., 1955, 27,
1742.
- (89) - J.J.MARKHAM, Thèse Ph.D., Université de Minnesota, 1957.
- (90) - S.S.BEERMAN et R.IRONSIDE, Canad.J.Chem., 1958, 36, 1151.
- (91) - F.PANTANI et G.PICCARDI, Anal.chim.Acta, 1960, 22, 231.
- (92) - G.H.AYRES, Anal.Chem., 1953, 25, 1622.
- (93) - A.S.MEYER et G.H.AYRES, J.amer.chem.Soc., 1955, 77, 2671.
- (94) - A.D.MAYNES et W.A.E.MCBRYDE, Analyst, 1954, 79, 230.
- (95) - H.H.STEIN, Thèse M.S., Université de Minnesota, 1953.
E.B.SANDELL, Colorimetric Determination of Traces of Metals,
3^e édition, Interscience Publishers, Inc.,
New York, 1959, Ch. XXXVII.
- (96) - M.PRYTZ, Z.anorg.Chem., 1928, 172, 147.
- (97) - G.R.CHOPPIN, The Radiochemistry of Rhodium, Nuclear Science
Series NAS-NS 3008, National Academy of Sciences
U.S.Atomic Energy Commission, 1960.
- (98) - M.DELEPINE, Bull.Soc.Chim., 1929, 45, 235.
- (99) - J.P.COLLMAN et H.F.HOLTZCLAW, Jr., J.amer.chem.Soc., 1958, 80,
2054.

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

“ LA CHIMIE DU TECHNÉTIUM ”

Vu et approuvé :

Paris, le 21 Mars 1961
Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PERÈS.

VU

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie de Paris,

Jean SARRAILH.

